# ACADÉMIE DES SCIENCES.

## SÉANCE DU MERCREDI 3 NOVEMBRE 1926.

PRÉSIDENCE DE M. CHARLES LALLEMAND.

---

## MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

### DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur certaines équations aux dérivées partielles se rattachant à des problèmes d'équilibre calorifique.* Note [1] de M. ÉMILE PICARD.

1. Dans des travaux déjà anciens, je me suis occupé de l'équilibre calorifique d'une surface fermée rayonnant au dehors [2]. On est ainsi conduit pour une surface dont l'arc est donné par

$$ds^2 = \mathrm{E}\,dp^2 + 2\mathrm{F}\,dp\,dq + \mathrm{G}\,dq^2$$

à l'équation différentielle relative à la température $u$ :

$$\Delta u = c(p, q)\sqrt{\mathrm{EG}-\mathrm{F}^2}.u, \tag{1}$$

où

$$\Delta u = \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{\mathrm{G}\dfrac{\partial u}{\partial p} - \mathrm{F}\dfrac{\partial u}{\partial q}}{\sqrt{\mathrm{EG}-\mathrm{F}^2}}\right) + \frac{\partial}{\partial q}\left(\frac{-\mathrm{F}\dfrac{\partial u}{\partial p} + \mathrm{E}\dfrac{\partial u}{\partial q}}{\sqrt{\mathrm{EG}-\mathrm{F}^2}}\right),$$

$c(p, q)$ désignant une fonction positive sur la surface.

---

[1] Séance du 26 octobre 1926.

[2] E. PICARD, *Sur l'équilibre calorifique d'une surface fermée rayonnant au dehors* (*Comptes rendus*, **130**, 1900, p. 1499); *Sur une équation aux dérivées partielles correspondant à un équilibre calorifique* (*Annales scientifiques de l'École Normale supérieure*, 25, 1909, p. 9). J'ai en outre développé ces questions dans mon cours de 1908.

On démontre l'existence d'une solution de l'équation (1), uniforme et continue sur la surface, sauf en un point singulier logarithmique qui correspond à une source avec un flux donné. En supposant le flux égal à $2\pi$, et en désignant par $(p', q')$ le point singulier, nous représenterons cette solution par

$$u(p, q; p', q');$$

elle est d'ailleurs symétrique en $(p, q)$ et $(p', q')$.

Envisageons maintenant l'équation

$$(2) \qquad \Delta V = \lambda . c . \sqrt{EG - F^2} . V,$$

$\lambda$ étant un paramètre constant. La recherche de l'intégrale de l'équation (2), uniforme et partout continue sur la surface, se ramène à la résolution de l'équation intégrale de seconde espèce sans second membre

$$(3) \qquad 2\pi V(p', q') + (\lambda - 1) \int\int c(p, q) . u(p, q; p', q') . V(p, q)\, d\sigma = 0,$$

l'intégrale étant étendue à la surface, et $d\sigma$ étant l'élément d'aire.

Les valeurs singulières de $\lambda - 1$, relatives à cette équation du type de Fredholm, correspondent aux valeurs négatives de $\lambda$ en nombre infini pour lesquelles l'équation (2) admet des intégrales uniformes et partout continues.

2. On sait qu'à une surface fermée présentant $p$ trous, correspond une courbe algébrique de genre $p$. Supposons les coordonnées d'un point quelconque de cette courbe exprimées par des fonctions fuchsiennes d'un paramètre $z = x + iy$, définies dans le demi-plan supérieur. Si l'on applique à ce cas les résultats précédents, on est conduit à considérer l'équation

$$(4) \qquad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = \frac{c(x, y)\, u}{y^2},$$

$c(x, y)$ étant une fonction positive continue dans le demi-plan et restant invariable par les substitutions effectuées sur $x$ et $y$, qui correspondent au groupe fuchsien envisagé. L'équation (4) admet une intégrale invariable par les substitutions de ce groupe, et partout continue sauf en un point d'un polygone fondamental et ses homologues, où elle a des singularités logarithmiques.

Pareillement l'équation

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial y^2} = \frac{\lambda c V}{y^2}$$

admet pour certaines valeurs négatives de $\lambda$ en nombre infini des intégrales invariables par les substitutions du groupe et partout continues.

3. Le cas de $p=1$ correspond à une périodicité par rapport à chacune des variables. On a alors l'équation

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}=\lambda c(x, y) u,$$

la fonction $c(x, y)$ admettant respectivement les périodes $a$ et $b$ pour les variables. Si $c$ est une constante, la recherche des valeurs de $\lambda$ correspondant à des solutions du type indiqué au paragraphe précédent est immédiate. Ainsi, avec $a=b=2\pi$ et $c=1$, on a pour les valeurs singulières

$$\lambda=-(m^2+n^2) \qquad (m \text{ et } n \text{ entiers}),$$

et la solution correspondante s'exprime par des sinus et des cosinus.

On a ici facilement l'équation de Fredholm analogue à l'équation (3). Il suffit de se rappeler ([1]) que l'intégrale de l'équation

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}=u,$$

admettant les périodes $a$ et $b$ respectivement pour $x$ et $y$, et ayant comme points singuliers logarithmiques le point $(\alpha, \beta)$ et ses homologues dans les rectangles des périodes, est donnée par la formule

$$u(x, y)=\int_{-\infty}^{-1} \frac{\Theta(z, x, y)}{\sqrt{z^2-1}} dz,$$

où

$$\Theta(z, x, y)=\sum_{m=-\infty}^{m=+\infty} \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} e^{z\sqrt{(x-\alpha-ma)^2+(y-\beta-nb)^2}},$$

fonction qui est définie pour $z$ négatif.

---

([1]) E. Picard, *Sur quelques problèmes relatifs à l'équation* $\Delta u=k^2 u$ (*Bulletin de la Société mathématique de France,* 28, 1900, p. 186).

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Sur un phénomène de dépression atmosphérique produit sous le vent d'un obstacle élevé.* Note (¹) de MM. **Charcot** et **P. Idrac.**

Au cours de l'expédition du *Pourquoi-Pas* cet été, nous avons été témoins du phénomène suivant à l'île Jan Mayen qui, comme on le sait, est constituée en grande partie par un volcan de $2300^{m}$ d'altitude, le Beerenberg, dont les parois tombent à pente très rapide dans la mer sur les faces NW, NE et SE.

Au cours de ses travaux océanographiques autour de l'île, le navire dut par deux fois, en raison de la violence du vent, la première en se trouvant sur la côte Sud avec coup de vent de WSW, la seconde sur la côte Nord avec coup de vent WNW se mettre à l'abri près de la face nord-est de l'île. Or, dans ces deux circonstances, lorsque le navire pénétra dans la zone de calme à l'abri de l'île, les baromètres du bord enregistrèrent un crochet de dépression d'une amplitude de $1^{mm},8$, le premier jour, alors que le vent au large était en moyenne de $13^{m}$ par seconde, et un crochet de $2^{mm},5$, la seconde fois, le vent au large étant cette fois sensiblement plus fort, de 18 à $20^{m}$ environ.

Ce phénomène est très vraisemblablement dû à la présence d'une forte colonne d'air ascendante sous le vent du Beerenberg. En effet des expériences directes faites par M. Idrac ont montré que sous le vent d'un obstacle à parois raides au-dessus d'une surface unie (une meule dans un champ par exemple), il se produisait une colonne d'air ascendante.

Cette colonne ascendante est due à la rencontre des deux masses d'air séparées par l'obstacle, qui, le contournant et se rejoignant à l'arrière s'échappent vers le haut.

Il a été d'ailleurs facile de constater que le vent s'infléchissait autour de l'île de manière à converger vers la zone de calme, et la partie supérieure de la colonne ascendante était en quelque sorte dessinée dans le ciel par la présence d'un nuage, immobile apparemment, au-dessus de la zone de calme.

C'est là un exemple assez remarquable d'une dépression locale, artificiellement créée par un obstacle et sensible ici au baromètre en raison de la grande élévation de cet obstacle.

---

(¹) Séance du 26 octobre 1926.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le chlorure de pyrosulfuryle* (II). Note [1] de MM. V. **Grignard** et P. **Muret**.

Nous allons examiner dans ce second mémoire [2], l'action de l'eau, les propriétés diamagnétiques et la réfraction moléculaire qui nous conduiront à une nouvelle conception de la constitution de ce corps.

*Action de l'eau.* — La décomposition hydrolytique varie suivant les conditions opératoires. L'eau même en faible quantité, trouble le chlorure de pyrosulfuryle :

1° Si l'on introduit celui-ci dans un grand excès d'eau (200p.), à la température ordinaire, on constate que si l'on agite le liquide (20 t : m) en même temps que l'on mesure sa conductibilité électrique, celle-ci augmente régulièrement suivant une courbe parabolique jusqu'à un certain maximum qui est atteint aussitôt que la dissolution est complète (27 minutes dans une expérience sur $0^g,958$), et cette conductibilité est précisément celle qui correspond à la réaction

$$S^2O^5Cl^2 + 3H^2O = 2SO^4H^2 + 2HCl.$$

Il faut donc admettre que ce n'est pas l'hydrolyse qui est lente, mais la dissolution dans l'eau. Quand le chlorure est dissous, son hydrolyse est, au contraire, immédiate. La vitesse d'hydrolyse décroît, d'autre part, à mesure que la concentration en ions $H^+$ augmente.

Les résultats précédents fournissent d'ailleurs un critérium de pureté pour le chlorure de pyrosulfuryle, car, en présence d'un peu d'anhydride ou de chlorhydrine sulfuriques, on constate un accroissement plus ou moins important de la vitesse d'hydrolyse, au début [3].

2° Si l'on fait agir sur le chlorure une faible quantité d'eau, insuffisante pour réaliser l'hydrolyse totale, la réaction change complètement. Ajoutons, par exemple, $1^{mol}$ d'eau à $1^{mol}$ de chlorure, sans agiter. Le chlorure se rassemble au fond du vase, la masse s'échauffe et il se produit un abondant dégagement gazeux dans lequel on peut caractériser $SO^2$ et $Cl^2$.

Cependant en examinant le phénomène de plus près, on s'aperçoit que le chlore est surtout sous forme de Cl OH.

---

(1) Séance du 26 octobre 1926.

(2) Voir *Comptes rendus*, 183, 1926, p. 581.

(3) Nous avons trouvé que la résistance électrique du chlorure de pyrosulfuryle est très grande, de l'ordre de 20000 ohms.

On met celui-ci en évidence, avant qu'il ait réagi sur $SO^2$, par du mercure en excès [1]. Il se fait un oxychlorure gris, $Hg^2Cl^2O$, soluble dans HCl, en donnant $HgCl^2$, tandis que le chlore donne HgCl, insoluble dans HCl et blanc.

Le liquide résultant de l'hydrolyse a d'ailleurs des propriétés oxydantes beaucoup plus intenses que celles des solutions correspondantes de chlore, comme on peut le vérifier par action sur le sulfure de plomb. Il est donc probable que la première phase de l'hydrolyse est, ici :

$$S^2O^5Cl^2 + H^2O = 2ClOH + 2SO^2.$$

Il se produit ensuite une réaction secondaire :

$$SO^2 + 2ClOH = SO^4H^2 + Cl^2.$$

Heumann et Billitz [2] avaient déjà remarqué qu'en distillant $1^{mol}$ de $S^2O^5Cl^2$ avec $1^{mol}$ d'eau, on obtenait :

$$S^2O^5Cl^2 + H^2O = 2SO^3HCl,$$

ce qui est exact, mais ils n'ont pas vu ce qui se passait à froid et il est vraisemblable que la chlorhydrine sulfurique résulte, en deuxième phase, de la réaction de ClOH sur $SO^2$.

3° Quand on augmente un peu la quantité d'eau ($3^{mol}$), on observe les mêmes phénomènes que dans le cas précédent, mais la réaction n'est pas complète (au bout d'un mois, à froid, il reste encore du chlorure). Le liquide est séparé en deux couches et la réaction s'arrête quand la couche huileuse supérieure (acide sulfurique aqueux, avec très peu d'acide chlorhydrique) a une acidité correspondant à $56^g,5$ de NaOH pour $100^g$ de solution [3].

Nous devons particulièrement retenir de ce qui précède que le chlorure de pyrosulfuryle, en présence de petites quantités d'eau (1 à $3^{mol}$), a des propriétés oxydantes (qui tendent à disparaître en solution diluée).

Quand on introduit du chlorure de pyrosulfuryle dans une solution concentrée de IK, il se produit une réaction exothermique très violente, avec précipitation d'iode et fort dégagement gazeux, riche en chlore. Puis la réaction se calme et l'on voit disparaître peu à peu la coloration de l'iode, grâce à l'acide sulfureux resté en solution. L'interférence de ces deux réac-

---

(1) Treadwell, *Analyse qualitative*.

(2) *D. ch. G.*, 16, 1883, p. 485.

(3) Heumann et Billitz (*loc. cit.*) ont signalé également cette couche huileuse sans se rendre compte de sa véritable nature.

tions antagonistes, compliquée du fait que la réaction primitive n'est pas totale, ne nous a pas permis de faire des mesures.

*Diamagnétisme et réfraction moléculaire.* — La production de ClOH par hydrolyse ménagée de $S^2O^5Cl^2$ s'explique mal avec la constitution

$$\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}\!\!>\!S\!<\!\begin{matrix}O \\ Cl\,Cl\end{matrix}\!>\!S\!<\!\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}.$$

Nous nous sommes demandé si le Cl n'était pas relié au S par l'intermédiaire d'un atome d'O. Nous avons été ainsi conduits à étudier la susceptibilité magnétique qui, comme l'on sait, depuis les belles recherches de Pascal, permet souvent de pénétrer le problème de la constitution.

Nous avons utilisé dans ce but la balance magnétique de P. Curie-Chéneveau qui permet d'appliquer la formule

$$K_M = -0{,}79\,\frac{\Delta - \Delta''}{\Delta' - \Delta''}\,\frac{m'}{m}\,M.10^{-6},$$

dans laquelle $K_M$ représente la susceptibilité moléculaire du corps de poids moléculaire M; $\Delta$, la différence des deux élongations maxima du spot, afférentes aux deux positions de l'aimant quand on place dans le tube une masse $m$ de substance; $\Delta'$, la même caractéristique pour un volume d'eau égal à celui de la substance et de masse $m'$; enfin $\Delta''$ correspond de même au tube plein d'air. Les $\Delta$ sont positifs quand il y a attraction (paramagnétisme) et négatifs s'il y a répulsion (diamagnétisme).

Nous avons opéré, à 15°, sur les corps ci-dessous, et nous avons trouvé les valeurs moyennes (4 à 6 mesures) suivantes :

| | | |
|---|---|---|
| Tube plein d'air........... | | $\Delta'' = +13{,}4$ |
| $H^2O$..................... | $m' = 0{,}6$ | $\Delta' = -2{,}2$ |
| $SO^4H^2$.................. | $m = 1{,}2$ | $\Delta = -4{,}5$ |
| $SO^2Cl^2$................. | $m = 0{,}96$ | $\Delta = -1{,}5$ |
| $S^2O^5(OH)^2$............. | $m = 1{,}29$ | $\Delta = -1{,}4$ |
| $S^2O^5Cl^2$............... | $m = 1{,}12$ | $\Delta = -1{,}5$ |

On en déduit $K_{SO^2} = K_{SO^4H^2} - 2\,[OH] = -241{,}4.10^{-7}$.

Pascal, de son côté, a trouvé pour le groupement $S\!<\!\begin{matrix}O \\ O\end{matrix}$ des sulfones :

$$K_{SO^2} = -247.10^{-7}.$$

Nous pouvons donc admettre que c'est bien ce groupement avec $S^{VI}$ qui existe dans l'acide sulfurique.

Cependant, en appliquant le même calcul à $S^2O^5Cl^2$, on trouve $K_{SO^2} = -178.10^{-7}$. Mais Pascal a montré qu'il y a dépréciation diamagnétique quand plusieurs atomes d'halogène sont liés à un même atome, et il a trouvé pour le groupement $>CCl^2$ une

dépréciation de $54.10^{-7}$. Dans le cas de $Cl^2$ soudé à S, nous trouvons une dépression de $63.10^{-7}$, du même ordre de grandeur, et tout à fait acceptable.

Si maintenant nous passons à l'acide pyrosulfurique, $S^2O^5(OH)^2$, nous pouvons calculer : $K_{S^2O^5} = -419{,}6.10^{-7}$.

Avec $S^2O^5Cl^2$, on trouve de même $-415.10^{-7}$.

Il n'y a plus, ici, de dépréciation parce que les deux atomes de Cl ne sont plus soudés au même atome.

Considérons maintenant les diverses constitutions possibles du groupement $S^2O^5$ :

Pour $\begin{matrix}O\\O\end{matrix}\!\!>\!S-O-S\!<\!\!\begin{matrix}O\\O\end{matrix}$ ($S^{VI}$)....... $K = -540.10^{-7}$,

» $\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}\!\!>\!S-O-S\!<\!\!\begin{matrix}O\\|\\O\end{matrix}$ ($S^{IV}$)....... $K = -404.10^{-7}$,

» $O{=}S-O-S{=}O$ (avec $-O-$ sur chaque S) ($S^{IV}$)....... $K = -412.10^{-7}$.

La dernière valeur s'accorde très nettement avec les valeurs expérimentales précédentes, mais la seconde reste dans la limite des erreurs d'expérience. Or si nous considérons la réfraction moléculaire du chlorure de pyrosulfuryle, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{M}{d} = 30{,}42$, nous trouvons que la troisième constitution exige 30,63, tandis que les deux autres donnent des différences de $\pm 1{,}46$.

Nous sommes donc conduits à admettre pour l'acide et le chlorure pyrosulfuriques les formules :

$$\begin{matrix}O\\HO-O\end{matrix}\!\!>\!S-O-S\!<\!\!\begin{matrix}O\\O-OH\end{matrix} \quad \text{et} \quad \begin{matrix}O\\Cl-O\end{matrix}\!\!>\!S-O-S\!<\!\!\begin{matrix}O\\O-Cl.\end{matrix}$$

Ces formules rendent bien compte de la facile décomposition de ces corps, de la formation de ClOH par action d'une seule molécule d'eau sur le chlorure, et des propriétés oxydantes de celui-ci.

D'ailleurs les propriétés oxydantes de l'acide pyrosulfurique sont également très nettes. Nous avons vérifié, en effet, que $0^{mol},5$ d'acide pyrosulfurique libère, en milieu anhydre, avec un même poids d'iodure de potassium, de 10 à 12 pour 100 d'iode de plus que ne le fait $1^{mol}$ d'acide sulfurique. De plus l'acide pyrosulfurique chauffé légèrement avec $As^2O^3$, en excès, donne un abondant dégagement de $SO^2$, réaction que ne présente pas l'acide sulfurique.

Dans une prochaine Note, nous étudierons l'action de l'oxyde de méthyle sur le chlorure de pyrosulfuryle.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence des gaz sur les propriétés des aciers.* Note [1] de MM. Léon Guillet et Albert Roux.

Nous avons comparé après des recuits, soit dans l'air, soit dans le vide, les propriétés mécaniques de différents aciers commerciaux, laminés en barres de $16^{mm}$ de diamètre contenant 0,04; 0,13; 0,44 pour 100 de carbone.

L'appareil utilisé pour recuire dans le vide se compose d'un tube de quartz fermé à une de ses extrémités et par l'autre mis en communication avec une trompe à mercure.

Ce tube est protégé dans la région portée à haute température par un deuxième tube de quartz concentrique qui permet de créer une chambre annulaire dans laquelle on maintient le vide avec une pompe. On évite ainsi les rentrées d'air dues à la porosité du quartz aux températures élevées.

Le chauffage est obtenu au moyen d'une résistance électrique placée à l'extérieur de la chambre annulaire. Le couple thermo-électrique est dans cette chambre.

Des éprouvettes ayant $10 \times 10 \times 55^{mm}$ ont donné des dégagements de gaz tels que le rapport du volume du gaz au volume d'acier soit égal à :

| | | | |
|---|---|---|---|
| 0,49 | pour l'acier à C %= | 0,04 | après un chauffage de 2 h. 30 à 950° précédé d'un chauffage de 1 h. 40 de 20° à 950°. |
| 1,9 | » | 0,04 | après deux chauffages identiques. |
| 3,3 | » | 0,04 | après onze chauffages. |
| 0,48 | » | 0,13 | après un chauffage. |
| 0,67 | » | 0,13 | après deux chauffages. |
| 0,36 | » | 0,44 | après un chauffage. |
| 0,53 | » | 0,44 | après deux chauffages. |

La vitesse du dégagement est très faible tant que la température des éprouvettes est inférieure à 700°. Elle passe par un maximum entre 750° et 850°. Ce résultat pourrait être rapproché de celui déjà trouvé par Belloc [2] qui pensait à une relation entre la température correspondant à la vitesse maximum du dégagement gazeux et la température des points de transformation.

Cependant un fil de nickel que nous avons chauffé dans les mêmes con-

---

(1) Séance du 26 octobre 1926.

(2) Belloc, *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, **110**, avril 1908, p. 492.

ditions a dégagé en un seul chauffage un volume de gaz égal à 22 fois son volume et bien qu'il n'y ait pas de points de transformation dans l'intervalle de température de 750° à 850°, la vitesse du dégagement gazeux y est maximum, comme pour les aciers.

Nos résultats, en ce qui concerne la nature du gaz, sont conformes à ceux trouvés par Troost et Hautefeuille ([1]), Boudouard ([2]), Belloc ([3]), Baraduc Muller ([4]). Ils sont formés de $CO^2$, CO, H, Az de traces de $CH^4$. Ce sont les gaz H et CO qui prédominent et atteignent chacun la proportion de 40 pour 100 du mélange; aux erreurs d'analyse près, la composition du gaz dégagé est constante.

Nous avons résumé, dans le Tableau I, les résultats des essais de choc sur barreaux entaillés et des essais de dureté. Les essais de traction n'ont donné que des différences extrêmement faibles, suivant les traitements subis.

| Nature de l'acier. | Conditions du recuit. | Résilience en kg/cm² ([5]). | Dureté ([6]). |
|---|---|---|---|
| C %= 0,04 ([7]) ...... | Vide durant 12 h. 30 m. | 4,0 | 115 |
| » ...... | Air » 2 h. 30 m. | 5,0 | 115 |
| » ...... | Vide » 5 heures | 8,1 | 105 |
| » ...... | Air » 5 heures | 3,6 | 115 |
| » ...... | Vide » 23 heures | 10,6 | 115 |
| C %= 0,13 ...... | Vide » 5 heures | 16,8 | 105 |
| » ...... | Air » 5 heures | 15,8 | 113 |
| C %= 9,44 ...... | Vide » 2 h. 30 m. | 5,3 | 155 |
| » ...... | Air » 2 h. 30 m. | 5,1 | 175 |
| » ...... | Vide » 4 heures | 5,3 | 150 |
| » ...... | Air » 4 heures | 4,7 | 175 |

Nous avons, en outre, trouvé que la résistivité de l'acier à 0,04 pour 100 de carbone était de 10,20 michroms/cm²/cm après recuit dans le vide durant 2 heures 30 minutes et de 13,23 michroms/cm²/cm après recuit dans l'air durant le même temps.

Pour ce même acier, des cylindres de 13$^{mm}$ de diamètre et de 20$^{mm}$ de

([1]) Troost et Hautefeuille, *Annales de Chimie et de Physique*, 7, 1876, p. 155.

([2]) Boudouard, *Revue de Métallurgie*, 5, 1908, p. 69.

([3]) Belloc, *Bulletin de la Société d'encouragement pour l'industrie nationale*, 110, 1908, p. 492.

([4]) Baraduc Muller, *Revue de Métallurgie*, 12, 1915. p. 804.

([5]) Sur éprouvettes de 10 × 10 × 55$^{mm}$ avec entaille de la Commission d'Unification.

([6]) Avec une bille de 10$^{mm}$ de diamètre sous charge de 3000$^{kg}$.

([7]) Métal de fragilité anormale, quoique de composition courante.

longueur se dissolvent dans l'acide sulfurique de densité 1,842 étendu de 19 fois son volume d'eau, plus rapidement après recuit dans le vide qu'après recuit dans l'air. C'est ainsi que, au bout de 72 heures de séjour dans cette solution, l'échantillon recuit dans le vide a perdu 8,7 pour 100 de son poids initial; celui recuit dans l'air, 4,6 pour 100. Après un séjour de 328 heures, ces pourcentages deviennent 60 et 49.

L'examen au microscope nous a montré que pour des durées de recuit égales, les échantillons recuits dans le vide ont une structure cristalline moins grossière que ceux recuits dans l'air.

Nos expériences continuent.

## CHIMIE MINÉRALE. — *Sur le sulfate chromique acétylé.* Note [1] de M. A. Recoura.

Dans une Note antérieure [2] j'ai fait connaître les premiers résultats de l'étude que j'ai entreprise de l'action de l'anhydride acétique sur les sels métalliques hydratés solides. J'ai fait voir que quand on abandonne dans un flacon fermé un sel métallique hydraté, finement pulvérisé, en contact avec un grand excès d'anhydride acétique, le premier effet de l'anhydride est d'arracher au sel solide les molécules d'eau les moins solidement attachées. La déshydratation du sel peut être complète; dans ce cas le phénomène ne va pas plus loin. Mais le plus souvent, certaines molécules d'eau du sel, plus solidement combinées que les autres, résistent à l'action déshydratante de l'anhydride acétique et restent attachées au sel. Mais alors ces molécules d'eau, par leurs valences résiduelles, fixent des molécules d'anhydride et l'on obtient un composé triple, formé de sel anhydre, d'eau et d'anhydride acétique. Ce sont ces composés dans lesquels des molécules d'anhydride acétique prennent la place de molécules d'eau disparues, que j'appelle des *sels acétylés*. Je vais faire connaître les résultats que j'ai obtenus avec le sulfate chromique violet.

*Sulfate chromique acétylé.* $Cr^2(SO^4)^3, 4H^2O, 4[(C^2H^3O)^2O]$. — On met en contact dans un flacon fermé le sel violet $Cr^2(SO^4)^3, 16H^2O$, en poudre très fine, avec un grand excès d'anhydride acétique ($24^{mol}$ d'anhydride pour $1^{mol}$ de sel) et l'on soumet le flacon à l'agitation mécanique.

L'action de l'anhydride est assez lente. Ce n'est qu'au bout de plusieurs

---

(1) Séance du 26 octobre 1926.

(2) *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 2217.

jours que le sel violet commence à verdir. Ce changement de couleur manifeste l'arrachement progressif des molécules d'eau du sel.

Celui-ci augmente notablement de volume. Au bout d'une vingtaine de jours la transformation est terminée. On essore aussi rapidement que possible le sel, on l'étend en couche mince sur une plaque de porcelaine poreuse que l'on enferme dans un dessiccateur contenant de l'anhydride acétique. C'est un produit d'un beau vert franc. Le composé étant fragile, se détruisant rapidement au contact de l'air humide et n'étant stable que dans une atmosphère d'anhydride acétique, il ne faut ouvrir le dessiccateur où on le conserve qu'au moment d'en faire l'analyse.

L'analyse montre que le produit, une fois l'équilibre établi, renferme pour $1^{mol}$ de sulfate chromique, $4^{mol}$ d'eau et $4^{mol}$ d'anhydride. L'anhydride a donc arraché $12^{mol}$ d'eau au sulfate violet, le transformant par cette déshydratation en sulfate vert, et ces $12^{mol}$ ont été remplacées par $4^{mol}$ d'anhydride. Le produit vert, renfermant $4^{mol}$ d'anhydride et $4^{mol}$ d'eau, c'est-à-dire les éléments de $8^{mol}$ d'acide acétique, on pourrait se demander si ces éléments sont combinés à l'état d'acide acétique. Les propriétés suivantes du composé montrent qu'il n'en est rien.

1° Il est stable dans une atmosphère d'anhydride. Conservé pendant plusieurs mois, il ne change pas de composition [je dois pourtant signaler qu'à la longue les vapeurs d'anhydride attaquent légèrement le produit, et $(C^2H^3O)^2O$ se substitue peu à peu à $SO^3$. Le même phénomène se produit dans le contact prolongé de l'anhydride liquide)].

2° Conservé dans une atmosphère exempte d'anhydride, mais *sèche* (en présence de chaux vive), il perd de l'anhydride acétique, mais il *conserve intégralement ses* $4^{mol}$ *d'eau*. La perte d'anhydride se fait avec une vitesse décroissante. Les deux premières molécules d'anhydride s'en vont assez rapidement en 3 jours. La troisième part beaucoup plus lentement. Au bout de 10 mois, elle n'est pas complètement partie. Les mêmes phénomènes se passent à chaud, mais plus rapidement. A 65° les deux premières molécules s'en vont en 2 heures. La troisième n'est pas complètement partie au bout de 15 jours. Maintenu ensuite 15 jours à 170°, il s'arrête à la composition $Cr^2(SO^4)^3$, $4H^2O$, $[(C^2H^3O)^2O]$, c'est-à-dire qu'il a conservé intégralement ses $4^{mol}$ d'eau.

3° Conservé dans une atmosphère exempte d'anhydride, mais *non sèche*, il perd alors beaucoup plus rapidement l'anhydride, et la quatrième molécule elle-même s'en va sous l'action de la vapeur d'eau atmosphérique.

Ces faits prouvent d'une manière indiscutable que l'anhydride acétique,

qui a été fixé par le sulfate chromique, ne s'est pas transformé en acide acétique en se combinant avec les molécules d'eau du sulfate.

4° Si, après lui avoir fait perdre de l'anhydride, en le maintenant pendant 2 jours dans une atmosphère sèche, on le replace dans une atmosphère d'anhydride, il refixe de nouveau de l'anhydride, mais avec une grande lenteur. Il faut un séjour de plusieurs mois dans la vapeur d'anhydride pour qu'il reprenne sa composition primitive.

En résumé, l'action de l'anhydride acétique sur le sulfate violet $Cr^2(SO^4)^3, 16H^2O$ est analogue à celle qu'il exerce sur les autres sulfates que j'ai déjà étudiés. Le premier effet de l'anhydride est d'arracher $12^{mol}$ d'eau au sulfate violet et de le transformer ainsi en sulfate vert. Les $4^{mol}$ d'eau restantes (ce sont d'ailleurs des molécules de constitution) résistent à l'action de l'anhydride, mais déterminent la fixation sur la molécule saline de $4^{mol}$ d'anhydride, dont deux sont faiblement fixées, la troisième assez fortement, et la quatrième très fortement.

Le composé vert est, bien entendu, un complexe. L'acide sulfurique y est fortement dissimulé au chlorure de baryum. Mais ce complexe diffère du complexe vert $Cr^2(SO^4)^3, 6H^2O$ que j'ai obtenu autrefois par la déshydratation *à chaud* du sulfate violet et qui possède des propriétés si curieuses. C'est ainsi que le sulfate acétylé est rapidement soluble dans l'alcool, tandis que l'autre y est insoluble. De plus, en dissolution dans l'eau, il retourne beaucoup plus rapidement à la forme violette que le complexe vert préparé à chaud. Ces différences s'expliquent par le fait que le sulfate vert déshydraté à chaud est, comme l'a montré Colson, un polymère qui ne se dépolymérise qu'assez lentement en dissolution, en donnant le sulfate vert non polymérisé, qui est encore un complexe, tandis que le sulfate acétylé, obtenu par une déshydratation à froid, constitue une forme non polymérisée du sulfate vert.

Ces expériences apportent en outre une contribution à la connaissance de la constitution du sulfate vert.

## CORRESPONDANCE.

M. le **Président de la Société Royale de Londres** prie l'Académie de vouloir bien se faire représenter à la célébration du Centenaire de la naissance de *Lord Lister*, le 5 avril 1927.

L'**Académie des Sciences de Russie** annonce le décès, survenu le 31 mai 1926, de son Vice-Président, M. *Wladimir Steklov*.

GÉOMÉTRIE. — *Sur les multiplicités cantoriennes* [1] *et le théorème de Phragmèn-Brouwer généralisé*. Note [2] de M. **Paul Alexandroff**, présentée par M. Hadamard.

1. On connaît le rôle important joué dans la topologie du plan par le théorème de Phragmèn-Brouwer.

$I_2$. *Si aucun des deux ensembles fermés et bornés* $F_1$ *et* $F_2$ *ne décompose le plan et si* $F_1$ *et* $F_2$ *n'ont aucun point commun, leur somme* $F_1 + F_2$ *ne décompose pas non plus le plan.*

Comme de tout ensemble décomposant le plan on peut extraire une frontière commune des deux domaines connexes plans, la proposition suivante n'est qu'une autre forme du théorème de Phragmèn-Brouwer :

$II_2$. *La frontière commune des deux domaines connexes plans est un continu.*

Ce continu est d'ailleurs de dimension 1 ; c'est-à-dire *qu'il est une ligne cantorienne.*

2. Le but de la précédente Note est de démontrer les deux théorèmes suivants qui, imédiatement équivalents, expriment une proposition qu'il est naturel d'appeler *théorème de Phragmèn-Brouwer généralisé :*

I. *Soient donnés dans l'espace cartésien à n dimensions* $E_n$, *deux ensembles fermés* $F_1$ *et* $F_2$ *dont aucun ne décompose l'espace* (c'est-à-dire que $E_n - F_1$ et $E_n - F_2$ sont des domaines connexes). *Si la partie commune* $F_1 . F_2$ *aux*

---

(1) Un continu C s'appelle, d'après Urysohn, une multiplicité cantorienne à $n$ dimensions s'il reste connexe après la suppression d'un ensemble fermé quelconque d'une dimension non supérieure à $n - 3$.

Voir, pour toutes les questions de terminologie, de même que pour tous les renseignements bibliographiques, ma Note *Sur la dimension des ensembles fermés* (*Comptes rendus*, **183**, 1926, p. 640).

(2) Séance du 18 octobre 1926.

*ensembles* $F_1$ *et* $F_2$ *est de dimension non supérieure à* $n-3$, *l'ensemble somme* $F_1+F_2$ *ne décompose pas non plus l'espace* $E_n$ (¹).

II. *La frontière commune des deux domaines connexes de* $E_n$ *est une multiplicité cantorienne à* $n-1$ *dimensions.*

Démontrons d'abord que $I_n$ résulte de $II_n$ (la réciproque, d'ailleurs facile à vérifier, n'interviendra point dans nos raisonnements).

Soit $F = F_1 + F_2$, les deux ensembles $F_1$ et $F_2$ satisfaisant aux conditions du théorème $I_n$.

Supposons par impossible que F décompose l'espace $E^n$. L'ensemble F contient alors un sous-continu C, frontière commune des deux domaines connexes, C doit avoir nécessairement des points communs avec les deux ensembles $F_1$ et $F_2$. Posons donc

$$C_1 = C\cdot F_1, \qquad C_2 = C\cdot F_2, \qquad \Phi = C\cdot F_1\cdot F_2.$$

L'ensemble Φ décompose évidemment l'ensemble C. Or la dimension de Φ étant non supérieure à $n-3$, le continu C ne saurait être une multiplicité cantorienne à $n-1$ dimensions, contrairement à nos suppositions.

3. Il suffit donc de démontrer le théorème $II_n$. Quant à ce dernier, Urysohn l'a démontré (²) pour le cas $n=3$, et il a démontré aussi, dans le cas général, que le théorème $II_n$ résulterait de la proposition suivante (³):

$III_n$. *Soient* P *une multiplicité polyédrale fermée* (⁴) *à* $n-2$ *dimensions située dans* $E^n$ *et* $\alpha$ *un nombre positif tel qu'il existe un système* $(\alpha, n-2)$ *de sous-ensembles fermés* (⁵), $F_1, F_2, \ldots, F_1$ *de* P *recouvrant* P. *Supposons ensuite qu'un polygone simple fermé* Λ *soit enlacé avec* P. *Sous ces conditions, la distance* $\rho(P, \Lambda)$ *entre* P *et* Λ *est inférieure à* $\alpha$.

*Démonstration.* — Supposons par impossible que $\rho(P, \Lambda) \geqq \alpha$. Choisissons un cubillage *canonique* de $E^n$ (au sens de M. Lebesgue expliqué dans

---

(¹) Comme, par définition, l'ensemble vide est le seul ensemble de dimension $-1$, le théorème $I_2$ est contenu comme cas particulier ($n=2$) dans $I_n$. Il est évident de même du théorème $II_2$.

(²) *Mémoire sur les multiplicités cantoriennes*, Chap. II, nº 41 (*Fund. Math.*, 7, 1925, p. 123).

(³) *Fund. Math.*, 8, 1926, p. 313.

(⁴) *Geschlossene zweiseitige Pseudomannigfaltigkeit* au sens de M. Brouwer (*Math. Ann.*, 71, 1912, p. 305-306).

(⁵) Un système d'ensembles $F_1, F_2, \ldots, F_1$ est dit un système $(\alpha, n-2)$, si le diamètre $\delta(F_i)$ de tout ensemble $F_i$ est inférieur à $\alpha$, et s'il n'existe aucun point appartenant à plus de $n-2$ parmi les ensembles $F_i$. Tout système $(\alpha, n-2)$ est évidemment un système $(\alpha', n-2)$, si $\alpha'$ est un nombre inférieur à $\alpha$, mais supérieur à tous les $\delta(F_i)$.

ma Note citée) tel qu'en désignant par $\Pi_i$ l'ensemble somme de tous les cubes de ce cubillage non étrangers à $F_i$, on obtient encore un système $(\alpha', n-2)$ pour une certaine valeur $\alpha' < \alpha$. Il résulte alors du lemme de ma Note citée qu'il existe une déformation continue $\Delta'$ transformant l'ensemble $\Pi = \Pi_1 + \Pi_2 + \ldots + \Pi_s$, donc en particulier P, en un complexe $C^{n-3}$ de dimension $\leqq n-3$, et cela de façon, qu'au cours de la déformation $\Delta'$, aucun point de $\Pi$ ne se déplace de plus de $\alpha'$.

Il s'ensuit, en particulier, que $\Pi$ (*donc aussi* P) *reste, pendant la déformation* $\Delta'$, *toujours étranger à* $\Lambda$.

Or, d'après un raisonnement élémentaire (qui me fut d'ailleurs communiqué par M. Brouwer), le complexe $C^{n-3}$ peut être réduit, par une déformation continue $\Delta''$, en un seul point O, et cela sans que $C^{n-3}$ cesse, au cours de cette opération, d'être étranger à $\Lambda$. Les deux transformations continues $\Delta'$ et $\Delta''$ nous donnent, effectuées successivement, une déformation continue $\Delta$, réduisant $\Pi$ (donc aussi P) en O. Comme au cours de la déformation $\Delta$, P reste étranger à $\Lambda$, ce dernier polygone ne saurait être enlacé avec $\Pi$.

Le théorème $III_n$ et, par suite, les théorèmes $II_n$ et $I_n$ se trouvent ainsi démontrés.

GÉOMÉTRIE INFINITÉSIMALE. — *Sur la réciprocité de deux complexes à foyers inflexionnels doubles.* Note [1] de M. **Paul Mentré**, présentée par M. G. Kœnigs.

1. M. Kœnigs [2] a montré qu'en général un complexe admet sur chacune de ses droites quatre *foyers inflexionnels*. J'ai indiqué [3] qu'un complexe $K_1$ à deux foyers inflexionnels doubles était enveloppé par un complexe linéaire non spécial dont la position dans l'espace projectif ne dépend que d'un seul paramètre. Je vais montrer notamment qu'en général on peut associer, d'une manière réciproque, à un complexe $K_1$ un autre complexe $K_1$. Les théorèmes que j'énonce se démontrent aisément soit par la *géométrie*, soit par le *calcul extérieur* de M. Cartan.

2. Théorème I. — *Si deux complexes linéaires $\gamma$ et $\gamma'$ prennent simultanément un déplacement à un paramètre commun p de telle manière que chaque complexe $\gamma$ soit conjugué à* K (K = 1, 2, 3, 4 *ou* 5) *complexes $\gamma'$ infiniment*

(1) Séance du 11 octobre 1926.

(2) G. Kœnigs, *Annales de l'École Normale*, 2e série, 11, 1882, p. 331 à 335.

(3) P. Mentré, *Comptes rendus*, 175, 1922, p. 941.

*voisins, réciproquement chaque complexe γ′ est conjugué à* K *complexes* γ *infiniment voisins. Si, pour une valeur particulière du paramètre p, le complexe linéaire* γ *est conjugué à* K + 1 *complexes* γ′ *infiniment voisins, réciproquement le complexe* γ′ *correspondant est conjugué à* K + 1 *complexes* γ *infiniment voisins.*

Théorème II. — *On peut en général associer d'une manière réciproque à un complexe à deux foyers inflexionnels doubles un autre complexe de même catégorie.*

En effet au complexe $K_1$ développé par le complexe linéaire γ dépendant d'un paramètre, on peut associer le complexe enveloppé par le complexe linéaire γ′ conjugué à *cinq* complexes γ infiniment voisins.

3. Appelons *caractéristique* de γ, l'ensemble des droites de la congruence linéaire commune à *deux* complexes γ infiniment voisins, *sous-caractéristique* de γ l'ensemble des droites de la demi-quadrique commune à *trois* complexes γ et enfin *hypocaractéristique* de γ l'ensemble des deux droites qui appartiennent à *quatre* complexes γ infiniment voisins.

Théorème III. — *Les deux directrices de la caractéristique de* γ *constituent l'hypocaractéristique de* γ′.

Théorème IV. — *La demi-quadrique sous-caractéristique de* γ *et la demi-quadrique sous-caractéristique de* γ′ *sont situées sur une même quadrique.*

Théorème V. — *Les droites g, h et g′, h′ des deux hypocaractéristiques de* γ *et* γ′ *forment en général un quadrilatère gauche; elles engendrent en général des surfaces non développables* (*g*), (*h*) *et* (*g*′), (*h*′).

Théorème VI. — *Le complexe linéaire* γ *a un contact du* troisième ordre *avec chacune des surfaces réglées* (*g*) *et* (*h*).

Théorème VII. — *Chaque côté du quadrilatère gg′hh′ est une direction asymptotique pour chacune des deux surfaces engendrées par les côtés contigus.*

4. Théorème VIII. — *Le complexe linéaire* γ *est constamment osculateur à la congruence engendrée par la demi-quadrique sous-caractéristique de* γ.

Les deux congruences engendrées respectivement par les demi-quadriques sous-caractéristiques de γ et de γ′ admettent un complexe osculateur ne dépendant que d'un paramètre. Ces deux congruences peuvent être associées d'une manière réciproque et sont en général des congruences W. D'où :

Théorème IX. — *Étant donnée une congruence* W *dont le complexe osculateur* γ *dépend d'un seul paramètre, on peut lui associer* d'une manière réciproque *une autre congruence qui est en général de même nature.*

J'ai déjà considéré ailleurs (¹) le cas particulier pour lequel les deux congruences associées sont d'une part une congruence W et d'autre part une congruence à nappes focales confondues avec une surface réglée Σ. La congruence W est alors, d'après M. Wilczynski (²) la *congruence flecnodale* relative à Σ.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Relation entre les fonctions de répartitions de deux suites dépendant l'une de l'autre.* Note (³) de **M. I. Raramata**, présentée par M. Hadamard.

J'ai défini (⁴) la fonction de répartition d'une suite de nombres. La question traitée ici est la suivante. Soit une suite de nombres bornés

$$\{\alpha_\nu\} \quad (\nu=0,\ 1,\ 2,\dots), \qquad a<\alpha_\nu<b \quad (\nu=0,\ 1,\ 2,\dots)$$

ayant $\alpha(x)$ pour fonction de répartition et soit $\varphi(x)$

$$\alpha \leqq \varphi(x) \leqq \beta \qquad \text{pour} \qquad a \leqq x \leqq b$$

une fonction intégrable au sens de Riemann-Stieltjes (intégrable RS) par rapport à $\alpha(x)$; quelle est la fonction de répartition de la suite

$$\{\beta_\nu\} \equiv \{\varphi(\alpha_\nu)\} \qquad (\nu=0,\ 1,\ 2,\ \dots)\,?$$

Considérons pour cela la fonction $\varphi(x, y)$, égale à o pour $\varphi(x)>y$ et à 1 pour $\varphi(x) \geqq y$. On a l'analogie d'un théorème de M. H. Lebesgue :

*Si* $\varphi(x)$ *est intégrable* RS *par rapport à* $\alpha(x)$, $\varphi(x, y_0)$ *l'est aussi pour tous les* $y_0$ *de* $[\alpha, \beta]$, *excepté au plus ceux d'un ensemble dénombrable* E.

Pour le démontrer, posons

$$\overline{\beta}(y_0)=\overline{\int_a^b \varphi(\xi, y_0)\, d[\alpha(\xi)]}=\underset{\substack{\delta=0\\ n=\infty}}{\mathrm{L}}\ \sup.\sum_{\nu=0}^{n} \mathrm{L}_\nu(y_0)\,[\alpha(x_\nu)-\alpha(x_{\nu-1})],$$

$$\underline{\beta}(y_0)=\underline{\int_a^b \varphi(\xi, y_0)\, d[\alpha(\xi)]}=\underset{\substack{\delta=0\\ n=\infty}}{\mathrm{L}}\ \inf.\sum_{\nu=0}^{n} l_\nu(y_0)\,[\alpha(x_\nu)-\alpha(x_{\nu-1})],$$

---

(¹) P. Mentré, *C. R. du* 50ᵉ *Congrès de l'Association française pour l'Avancement des Sciences, tenu à Lyon en* 1926 (non encore paru).

(²) Wilczynski, *Projective differential geometry of curves and ruled surfaces*, Teubner, 1906, p. 175.

(³) Séance du 18 octobre 1926.

(⁴) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 833.

où $L_\nu(y_0)$ et $l_\nu(y_0)$ sont les bornes supérieure et inférieure de $\varphi(x, y_0)$ dans $[x_{\nu-1}, x_\nu]$, $\delta$ le plus grand de ces intervalles ($x_0 = a$, $x_n = b$) et L sup. et L inf. sont les limites supérieures et inférieures quels que soient les $x_\nu$.

On a maintenant, pour $\alpha \leqq y_1 < y_2 \leqq \beta$,

$$\sum_{\nu=0}^{n} L_\nu(y_1)[\alpha(x_\nu) - \alpha(x_{\nu-1})] \leqq \sum_{\nu=0}^{n} l_\nu(y_2)[\alpha(x_\nu) - \alpha(x_{\nu-1})] + \sum{}'[\alpha(x_\nu) - \alpha(x_{\nu-1})],$$

où la somme $\Sigma'$ s'étend à ceux des intervalles $[x_{\nu-1}, x_\nu]$ dans lesquels l'oscillation de $\varphi(x)$ est plus grande que $y_2 - y_1$.

Or on peut toujours choisir des points $x_\nu$ ($\nu = 0, 1, \ldots, n$) tels qu'on ait en même temps

$$\underset{\substack{\delta=0\\ n=\infty}}{\mathrm{L}} \sum_{\nu=0}^{n} L_\nu(y_1)[\alpha(x_\nu) - \alpha(x_{\nu-1})] = \overline{\int_a^b \varphi(\xi, y_1)\, d[\alpha(\xi)]}$$

et

$$\underset{\substack{\delta=0\\ n=\infty}}{\mathrm{L}} \sum_{\nu=0}^{n} l(y_2)[\alpha(x_\nu) - \alpha(x_{\nu-1})] = \underline{\int_a^b \varphi(\xi, y_2)\, d[\alpha(\xi)]},$$

d'autre part

$$\underset{\substack{\delta=0\\ n=\infty}}{\mathrm{L}} \sum{}'[\alpha(x_\nu) - \alpha(x_{\nu-1})] = 0,$$

quels que soient les points $x_\nu$, puisque $\varphi(x)$ est intégrable RS par rapport à $\alpha(x)$; il en résulte que

$$\overline{\beta}(y_1) \leqq \underline{\beta}(y_2) \qquad \alpha \leqq y_1 < y_2 \leqq \beta,$$

d'où résulte que les fonctions monotones $\overline{\beta}(y)$ et $\underline{\beta}(y)$ sont égales, sauf en leur ensemble E de discontinuité. C. Q. F. D.

De là résulte le théorème suivant :

Théorème. — *Si $\alpha(x)$ est la fonction de répartition de la suite $\{\alpha_\nu\}$, et $\varphi(x)$ intégrable* RS *par rapport à $\alpha(x)$, la suite $\{\beta_\nu\} = \{\varphi(\alpha_\nu)\}$ a pour fonction de répartition $\beta(y)$, donnée en tous ses points de continuité, soit $y = C(E)$, par*

$$\beta(y) = \int_a^b \varphi(\xi, y)\, d[\alpha(\xi)].$$

En effet, le nombre $\gamma_n(y)$ des $\beta_\nu$ ($\nu \leqq n$), non supérieurs à $y$, est

$$\gamma_n(y) = \sum_{\nu=0}^{n} \varphi(\alpha_0, y),$$

donc [l'intégrale ayant un sens quand $y = C(E)$]

$$\beta(y) = \mathop{\mathrm{L}}_{n=\infty} \frac{\gamma_n(y)}{n} = \mathop{\mathrm{L}}_{n=\infty} \frac{1}{n}\sum_{\nu=0}^{n} \varphi(\alpha_\nu, y) = \int_a^b \varphi(\xi, y)\, d[\alpha(\xi)] \quad (^1).$$

Soit dès lors

$$\frac{1}{n}\sum_{\nu=0}^{n} f[\varphi(\alpha_\nu)] = \frac{1}{n}\sum_{\nu=0}^{n} f(\beta_\nu),$$

où $f(x)$ est une fonction continue dans $[\alpha, \beta]$ et $\{\beta_\nu\} \equiv \{\varphi(\alpha_\nu)\}$; en faisant $n \to \infty$, on obtient

$$\int_a^b f[\varphi(\xi)]\, d[\alpha(\xi)] = \int_\alpha^\beta f(\xi)\, d[\beta(\xi)].$$

Cette équation montre que, dans une intégrale de la forme

$$\int_a f[\varphi(\xi)]\, d[\alpha(\xi)],$$

on peut toujours effectuer la substitution $\eta = \varphi(\xi)$, et l'on obtient

$$\int_a^b f[\varphi(\xi)]\, d[\alpha(\xi)] = \int_\alpha^\beta f(\eta)\, d[\beta(\eta)], \qquad \beta(\eta) = \int_a^a \varphi(\xi, \eta)\, d[\alpha(\xi)],$$

et cela quelle que soit la fonction continue $f(x)$ et la fonction $\varphi(x)$, supposée intégrable RS par rapport à $\alpha(x)$.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les théorèmes de MM. Bloch, Landau, Montel et Schottky*. Note (²) de M. G. **Valiron**, présentée par M. Emile Borel.

1. M. Bloch a établi le théorème suivant : *Si la fonction*

$$Z = f(z) = z + \ldots$$

*est holomorphe pour* $|z| < 1$, *le domaine riemannien décrit par* Z *comprend un cercle à un feuillet de rayon supérieur à une constante absolue* (³). Voici

(¹) *Loc. cit.*

(²) Séance du 26 octobre 1926.

(³) *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 2051. Cette Note a été développée dans un autre Recueil.

une démonstration de cette proposition qui ne fait appel qu'aux théorèmes classiques et au théorème de M. Borel sur les fonctions croissantes. Soit $M(r)$ le maximum de $|f'(z)|$ pour $|z|=r$. Supposons d'abord que $(1-r)M(r)$ soit supérieur à 100 pour une valeur $r_1$ ($r_1<1$). Il existe alors un nombre $r_0<1$ pour lequel

$$(1)\qquad M(r'_0)\leqq 2M(r_0),\qquad r'_0=r_0+\frac{10}{M(r_0)}<1.$$

Car, si l'inégalité contraire avait lieu pour $r_0=r_1$, puis pour $r_2=r_1+\frac{10}{M(r_1)}$, puis pour $r_3=r_2+\frac{10}{M(r_2)}$, etc., $M(r)$ serait infini pour une valeur de $r$ inférieure à 1.

Soit $z_0$ un point en lequel $|f'(z_0)|=M(r_0)$, $|z_0|=r_0$. Écrivons la formule de Taylor

$$(2)\qquad Z=f(z)-f(z_0)=(z-z_0)f'(z_0)+\frac{1}{2}(z-z_0)^2\varphi(z,z_0).$$

On sait que $|\varphi(z,z_0)|$ est inférieur au maximum de $|f''(u)|$ sur le segment $z_0$, $z$. En supposant $|z-z_0|M(r_0)<2$, on aura, d'après les théorèmes de Cauchy,

$$\frac{8}{M(r_0)}|\varphi(z,z_0)|<M(r'_0).$$

En tenant compte de (1) et en posant $\zeta=(z-z_0)f'(z_0)$, l'égalité (2) devient

$$(3)\qquad Z=\zeta+\frac{1}{8}\zeta^2\psi(\zeta),$$

$|\psi(\zeta)|$ étant inférieur à 1 lorsque $|\zeta|<2$. Le théorème de Rouché montre que, pour $|\zeta|<1$, $Z(\zeta)$ est univalent et couvre le cercle $|Z|<\frac{3}{4}$.

Lorsque $(1-r)\,M(r)$ reste constamment inférieur ou égal à 100, les coefficients de $f'(z)$ sont bornés par les inégalités de Cauchy. On trouve de suite que

$$Z=z+600z^2\varphi(z).$$

$\varphi(z)$ étant majoré par $\frac{1}{1-|z|}$. Cette relation analogue à (3) conduit à une conclusion analogue. Le théorème de M. Bloch est démontré [1].

2. M. Bloch a montré que, de son théorème, on déduit aisément celui de M. Landau : *si* $f(z)=a_0+a_1z+\ldots$ *est holomorphe et ne prend pas les*

---

[1] Le théorème relatif aux fonctions entières s'obtient encore plus aisément.

*valeurs* o *et* 1 *pour* $|z| < R$, *on a*

$$(4) \qquad |a_1| R < \Theta(a_0).$$

L'inégalité (4) est normale si $\Theta(a_0)$ est borné tant que $a_0$ est borné. L'inégalité obtenue par M. Bloch, celle de Hurwitz, sont normales. Si (4) est normale, on a, *a fortiori*,

$$(5) \qquad |a_1| R < \chi(|a_0|),$$

$\chi(u)$ étant continue.

De la forme (5) du théorème de M. Landau on passe aisément au théorème de M. Schottky par l'intermédiaire des familles normales de M. Montel. Le théorème fondamental de M. Montel : *Les fonctions* $f(z)$ *holomorphes à l'intérieur d'un domaine* D *où elles ne prennent pas les valeurs* o *et* 1 *forment une famille normale*, est en effet une conséquence presque immédiate de (5). Plaçons-nous dans un cercle $|z - z_0| < 2\rho$ intérieur à D et soit $f(z)$ une fonction de la famille dont le module en $z_0$ est inférieur à 1. Si $z_1$ est le point du cercle $|z - z_0| < \rho$ le plus proche de $z_0$ en lequel $\rho |f'(z_1)| \geqq 2\chi(1)$ et si $|z_1 - z_0| = k\rho$, on a, d'après (5),

$$1 < \frac{\chi[1 + 2k\chi(1)]}{2\chi(1)},$$

ce qui montre que $k > 0$. Il existe donc un cercle $|z - z_0| < k\rho$ dans lequel $|f(z)|$ ou $\left|\frac{1}{f(z)}\right|$ est moindre que $1 + 2k\chi(1)$. La famille est normale en $z_0$, donc dans D. On sait alors que le théorème de M. Schottky est un cas particulier d'un théorème de M. Montel sur les familles normales bornées en un point.

En prenant pour $\chi(u)$ la fonction obtenue par M. Bloch, le calcul de $k$ est facile et la valeur trouvée est telle que la méthode précédente s'applique de proche en proche et conduit directement au théorème de M. Schottky.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Remarques sur quelques propriétés des transformations continues de n variables.* Note [1] de M. S. Stoïlow, présentée par M. Émile Borel.

Dans un travail récent M. Banach [2] s'est occupé des transformations continues qu'il appelle à variation bornée. Je me propose d'attirer l'attention sur quelques propriétés des transformations continues quelconques de $n$ variables. Ces transformations peuvent être considérées à bien des égards comme une généralisation des fonctions continues d'une variable.

Comme il est naturel, dans cette étude un rôle important est joué par la limite du rapport de la mesure du transformé d'un ensemble à la mesure de cet ensemble quand ce dernier tend vers un point fixe du plan. On peut appeler cette limite, quand elle existe, la *dérivée de la transformation* (M. Banach l'appelle jacobien généralisé) à cause de son analogie avec la dérivée ordinaire d'une fonction d'une variable, analogie qui s'étend bien au delà des propriétés élémentaires.

On peut se borner, ici, pour plus de simplicité au cas de deux variables, l'extension au cas général se faisant sans aucune difficulté.

1. Considérons donc la transformation

$$X = f(x, y), \qquad Y = \varphi(x, y) \tag{1}$$

des variables $x$, $y$ par les fonctions $f$ et $\varphi$ continues quelconques dans une région du plan que l'on peut supposer être le carré d'aire un, dont deux côtés coïncident avec les axes positives. La transformation (1) change ce carré en un ensemble fermé du plan (X, Y).

On peut définir la dérivée de la transformation de diverses manières plus ou moins générales en choisissant des familles moins ou plus étendues pour les ensembles du plan des $(x, y)$ que l'on fait tendre vers un point fixe. Si cette famille est, par exemple, celle des carrés aux côtés parallèles aux axes et contenant (au sens large) ce point, ou bien une famille quelconque comprenant la précédente, on peut énoncer la proposition suivante, généralisation d'un théorème de M. Lusin : *l'ensemble des points où la*

---

[1] Séance du 26 octobre 1926.

[2] *Sur les lignes rectifiables et les surfaces dont l'aire est finie* (*Fundamenta Mathematicae*, 7, 1925, p. 225).

*dérivée de la transformation existe et est nulle se transforme en un ensemble de mesure superficielle nulle.*

Comme application on voit immédiatement que si la dérivée est nulle en tout point du carré fondamental sauf peut-être en un ensemble fini ou dénombrable de points, l'ensemble transformé du carré fondamental est un *continu linéaire* (ici courbe cantorienne et jordanienne à la fois) *de mesure superficielle nulle*. Il en est ainsi, en particulier, comme on sait, si $f$ et $\varphi$ admettent des dérivées partielles continues; la relation existant alors entre X et Y définit une courbe rectifiable.

Si (1) est tel que tout ensemble de mesure superficielle nulle se transforme en un ensemble de la même nature, il suffit que la dérivée soit nulle sauf peut-être en un ensemble de mesure nulle.

2. Un point $p$ du plan $(x, y)$ sera dit *singulier* pour la transformation (1) s'il existe un domaine contenant $p$ (au sens étroit) qui se transforme en un domaine dont le transformé P de $p$ est un point frontière (c'est-à-dire qui contient P au sens large seulement).

On peut montrer que l'*ensemble des points singuliers de* (1) *se transforme en un ensemble de première catégorie de Baire*.

Considérons une suite de domaines $(d)$ contenant $p$ (au sens étroit) et tendant vers $p$. Ces domaines sont transformés par (1) en d'autres domaines (D) contenant P au sens large seulement. Décrivons de P comme centre un cercle de rayon $\rho$ dans le plan (X, Y) et envisageons le rapport de l'aire de la portion de (D) comprise dans ce cercle à l'aire de ce cercle même. La plus grande limite de ce rapport quand $\rho$ tend vers zéro et $(d)$ vers $p$ [donc l'aire de $(d)$ vers zéro] est au plus égale à *un*. Si l'on appelle point *singulier de seconde espèce* les points pour lesquels cette plus grande limite est *inférieure* à l'unité on peut énoncer la proposition suivante : *Les points singuliers de seconde espèce se transforment en un ensemble de mesure superficielle nulle.*

Ce dernier ensemble est donc à la fois de mesure superficielle nulle et de première catégorie.

On peut encore donner au résultat qui précède une forme qui le rapproche du théorème des nombres dérivés d'une fonction d'une variable de M. Denjoy : Considérons l'ensemble des droites passant par P et par un point quelconque du domaine (D), ensemble qui est fermé. Les points P pour lesquels la mesure angulaire de cet ensemble reste inférieure à une valeur plus petite que $2\pi$, quand $(d)$ tend vers $p$, forment un ensemble de mesure superficielle nulle.

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur les conditions nécessaires et suffisantes de la sommabilité de quelques fonctions.* Note [1] de M. A. **Kovanko**, présentée par M. Émile Borel.

Dans une récente Note [2] nous avons démontré quelques conditions suffisantes pour que

$$s = \int_E F[f(x)]\,dx \qquad \text{et} \qquad s_1 = \sum_1^\infty \Delta F(k) \operatorname{mes} E_k \qquad \text{où} \qquad E_k = E_k(f \geqq k);$$

$F(u)$ une fonction infiniment croissante $[\Delta F(k) = F(k+1) - F(k)]$ soient conjuguées, c'est-à-dire l'existence d'une de ces quantités entraîne l'existence de l'autre. La condition la plus générale, que nous avons démontrée, était la suivante : $\Delta F(u) < F(u)$ pour $u > a$ ($a$ suffisamment grand). Cette condition peut être écrite sous une forme un peu plus générale

$$\frac{\Delta F(u)}{F(u)} = \varphi(u) < A, \tag{1}$$

A étant fixe.

Le but de la Note présente est de démontrer que cette condition est aussi nécessaire.

Supposons au contraire, que $\dfrac{\Delta F(u)}{F(u)} = \varphi(u)$ ne soit pas borné ; donc

$$\limsup_{u=\infty} \varphi(u) = +\infty.$$

Nous allons construire une fonction $f(x)$ telle que $s$ sera finie, mais la série $s_1$ sera divergente. Soit $f(x) = k$ sur $E_k$. Alors

$$s = \int_E F[f(x)]dx = \sum_1^\infty F(k) \operatorname{mes} E_k;$$

$$s_1 = \sum_1^\infty F(k)\,\varphi(k) \operatorname{mes} E_k.$$

Examinons une fonction $\varphi_1(u)$ suivante :

---

[1] Séance du 26 octobre 1926.

[2] *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 1899.

1° $\varphi_1(u+1) > \varphi_1(u)$;

2° $\varphi_1(0) = \varphi(0)$;

3° $\sqrt{\varphi_1(k_i)} - \sqrt{\varphi_1(k_i = 1)} \geqq 1$ où $k_i (i = 1, 2, 3, \ldots)$ étant des valeurs entières (en nombre infini) telles que $\varphi_1(k_i) = \varphi(k_i)$,

Il est aisé de voir que la construction de $\varphi_1(u)$ est toujours possible.

Posons

$$\text{mes}\,E_k = \frac{1}{F(k)}\left[\frac{1}{\sqrt{\varphi_1(k-1)}} - \frac{1}{\sqrt{\varphi_1(k)}}\right].$$

Il est clair que $\sum_1^\infty \text{mes}\,E_k$ est fini.

$$s_1 = \sum_1^\infty \frac{F(k)}{F(k)}\left[\frac{1}{\sqrt{\varphi_1(k-1)}} - \frac{1}{\sqrt{\varphi_1(k)}}\right] = \sum_1^\infty \left[\frac{1}{\sqrt{\varphi_1(k-1)}} - \frac{1}{\sqrt{\varphi_1(k)}}\right] = \frac{1}{\sqrt{\varphi_1(0)}};$$

$$s = \sum_{k=1}^\infty \varphi(k)\left[\frac{1}{\sqrt{\varphi_1(k-1)}} - \frac{1}{\sqrt{\varphi_1(k)}}\right] = \sum_{k=1}^\infty \frac{\varphi(k)\left[\sqrt{\varphi_1(k)} - \sqrt{\varphi_1(k-1)}\right]}{\sqrt{\varphi_1(k)\,\varphi_1(k-1)}}$$

$$> \sum_{k=1}^\infty \left[\sqrt{\varphi_1(k)} - \sqrt{\varphi_1(k-1)}\right]\frac{\varphi(k)}{\varphi_1(k)} \geqq \sum_{i=1}^\infty \left[\sqrt{\varphi_1(k_i)} - \sqrt{\varphi_1(k_i - 1)}\right] > \sum_{i=1} 1 + = \infty.$$

Donc $s_1$ diverge. Notre proposition est démontrée. L'inégalité (1) peut être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{F(u+1)}{F(u)} < A + 1.$$

Nous avons donc la proposition suivante :

THÉORÈME. — *Soient* $F(u)$ *une fonction infiniment croissante avec* $u$; $f(x)$ *une fonction mesurable définie sur l'ensemble* $E$ [*soit* $E_k = E_k(f \geqq k)$].

*La condition nécessaire et suffisante pour que*

$$s = \int_E F[f(x)]\,dx \qquad \text{et} \qquad s_1 = \sum_1^\infty \Delta F(k)\,\text{mes}\,E_k$$

*soient conjuguées consiste en ce que la fonction* $\frac{F(u+1)}{F(u)}$ *reste bornée* (*supérieurement*).

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur l'écoulement par jet.* Note [1] de M. R. Mazet, présentée par M. G. Kœnigs.

Soit un liquide qui s'écoule, sous l'action de la pesanteur. par un orifice situé au fond d'un vase dont les parois latérales sont très éloignées. Le mouvement étant supposé parallèle à un plan fixe vertical et symétrique par rapport à $Oy$ (orienté suivant la verticale ascendante), la trace du fond du vase sur ce plan sera représentée par l'horizontale $x'Ox$ et l'orifice par le segment $P_1P_2$, de longueur $2c$, compris entre les points d'abscisses $\pm c$; la trace de la surface libre supérieure sera figurée par l'horizontale $y=h$, *h étant regardé comme très grand vis-à-vis de c* et indépendant du temps. Sur les surfaces libres règne la pression atmosphérique que l'on peut prendre égale à zéro.

Supposons que les vitesses dérivent d'un potentiel $\varphi(x, y, t)$ harmonique et régulier en tout point intérieur au liquide et *borné au voisinage des bords* $P_1$ *et* $P_2$. On peut étudier le problème de l'écoulement d'une manière approchée en admettant que la fonction $\varphi(x, y, t)$ soit harmonique et régulière en tout point de la région (comprenant le domaine liquide) limitée par la ligne $xP_1$ — surface libre inférieure — $P_2x'$. Dans ces conditions, on ne peut plus imposer à la pression d'être rigoureusement nulle en tout point de l'horizontale $y=h$, on ne peut que lui imposer d'être nulle en un point particulier de cette droite, par exemple au point $H(x=0, y=h)$.

Le potentiel $\varphi(x, y, t)$, dont la dérivée normale $\frac{\partial\varphi}{\partial y}=0$ sur $xP_1$ et $P_2x'$, est alors complètement déterminé si l'on exprime que la pression reste nulle sur la surface libre inférieure ou *si l'on connaît la fonction* $\varphi(x, 0, t)$ *pour* $-c \leqq x \leqq +c$. Dans ce dernier cas, en effet, si $x, y$ est un point du demi-plan supérieur, on peut écrire :

$$(1)\quad \varphi(x, y, t)=\frac{1}{\pi}\int_{-c}^{+c}\left[\frac{\varphi(x', 0, t)}{\sqrt{c^2-x'^2}}-\frac{\partial\varphi(x', 0, t)}{\partial y}\log\frac{c}{2\sqrt{(x-x')^2+y^2}}\right]dx',$$

et l'on peut calculer $\frac{\partial\varphi(x, 0, t)}{\partial y}$ en transposant une élégante méthode utilisée par M^lle^ E. Freda dans un problème d'induction électrostatique [2]; on

---

[1] Séance du 11 octobre 1926.

[2] *Sul problema dell' induzione elettrostatica in un nastro metallico indefinito* (*Nuovo Cimento*, 6e série, 19, 1920, p. 193-213, et 20, 1920, p. 47-50).

trouve ainsi :

$$(2)\quad \frac{\partial\varphi(x, 0, t)}{\partial y} = -\frac{1}{2\pi\sqrt{c^2-x^2}} \times \left\{ 2q(t) - \int_{-c}^{+c} \left[ x' \frac{\partial\varphi(x', 0, t)}{\partial x'} - (c^2 - x'^2) \frac{\partial^2\varphi(x', 0, t)}{\partial x'^2} \right] \times \log\left(\frac{x-x'}{c}\right)^2 \frac{dx'}{\sqrt{c^2-x'^2}} \right\}.$$

La fonction $q(t) = -\int_{-c}^{+c} \frac{\partial\varphi(x', 0, t)}{\partial y} dx'$ représente le débit (essentiellement positif) que l'on détermine en intégrant, entre l'instant zéro, où le liquide part du repos, et l'instant $t$ la relation,

$$\frac{\partial\varphi(0, h, t)}{\partial t} + gh = 0$$

constamment vérifiée au point H ; il vient, en tenant compte de l'approximation du début,

$$(3)\quad q(t) \log\frac{h}{c} = \int_{-c}^{+c} \frac{\varphi(x', 0, t)}{\sqrt{c^2-x'^2}} dx' + \pi g h t.$$

Dans le cas où les données sont telles que $\frac{\partial\varphi(\pm c, 0, t)}{\partial y} = 0$, il y a, à l'instant $t$, *écoulement par jet*. S'il y a jet depuis l'instant zéro, la surface libre inférieure (initialement confondue avec $P_1 P_2$) se raccorde constamment avec les parois de l'orifice. On a immédiatement une condition *nécessaire* de l'écoulement par jet :

$$(4)\quad q(t) = \int_{-c}^{+c} \left[ x' \frac{\partial\varphi}{\partial x'} - (c^2 - x'^2) \frac{\partial^2\varphi}{\partial x'^2} \right] \log\left(1 - \frac{x'}{c}\right) \frac{dx'}{\sqrt{c^2-x'^2}}.$$

En éliminant $q(t)$ entre (3) et (4), on obtient une relation à laquelle doit satisfaire, *dans le cas de l'écoulement par jet et au degré d'approximation indiqué*, la fonction $\varphi(x, 0, t)$ :

$$(5)\quad \int_{-c}^{+c} \frac{\varphi(x', 0, t)}{\sqrt{c^2-x'^2}} dx' + \pi g h t = \log\frac{h}{c} \int_{-c}^{+c} \left[ x' \frac{\partial\varphi}{\partial x'} - (c^2 - x'^2) \frac{\partial^2\varphi}{\partial x'^2} \right] \log\left(1 - \frac{x'}{c}\right) \frac{dx'}{\sqrt{c^2-x'^2}}.$$

Cette condition subsiste encore *si la largeur $2c$ de l'orifice varie avec le temps*. Elle est *suffisante* pour entraîner l'écoulement par jet à l'instant $t$, dans le cas où $\varphi(x, 0, t)$ est une fonction *régulière* (non nulle) de $x$ pour $x = \pm c$.

ÉLECTRO-OPTIQUE. — *Limite d'absorption de la série* K *de l'élément de nombre atomique* 75. Note [1] de M. B. **Polland**, présentée par M. Maurice de Broglie.

Vers la fin de l'année 1925, MM. V. Dolejšek et J. Heyrovský ont publié un travail sur la découverte de l'élément de numéro atomique 75 [2]. On a bien voulu mettre à ma disposition une préparation obtenue par M. B. Gosman sous le contrôle de M. J. Heyrovský à partir de $1^{kg}$ de $KMnO^4$, dont la solution était précipitée lentement [3] par $Ba(NO^3)^2$. L'analyse spectrale de ce spécimen a prouvé la présence de Mn, Ba, de traces de As, Fe, Pb, et n'a révélé aucune raie de Zn, Co, W, Tl, Hg, tandis que la méthode polarographique indique la présence d'environ 1 pour 100 de l'élément nouveau; dans le spectrogramme de rayons X, M. Dolejšek a constaté les raies $L\alpha_1$, $\beta_1$, $\beta_2$, $\gamma_1$ du corps 75.

C'est avec ce précipité humide et volumineux de couleur brune, que j'ai tenté d'observer la limite d'absorption de la série K de cet élément.

Les mesures ont été pratiquées avec un spectromètre, construit par M. Dolejšek et par l'auteur. C'est en somme un spectromètre d'ionisation avec un cristal de NaCl soigneusement ajusté et tournant de telle sorte, que le rayon réfléchi tombe toujours dans la fente de la chambre d'ionisation, en suivant les déplacements de cette dernière. De plus, il est possible, en tournant mécaniquement le cristal exactement de 180°, de faire les mesures de l'autre côté du zéro.

Cela permet d'employer la méthode de Siegbahn pour mesurer les longueurs d'onde courtes avec précision. Afin de pouvoir constater que le cristal tourne réellement de 180°, le maintien en place du support de cristal se fait magnétiquement, ce qui assure une réfraction complète.

On a augmenté la sensibilité de l'électromètre à feuille en le plaçant directement dans la chambre d'ionisation; sa communication avec l'extérieur ne se faisait qu'au moment de la charge; par là sa capacité a été réduite au minimum. Ce dispositif permet de mesurer de très faibles radiations. Déjà avec 1 milliampère, à une distance de $60\text{-}80^{cm}$ de l'ampoule, on

---

(1) Séance du 26 octobre 1926.

(2) V. Dolejšek and J. Heyrovský, *Nature*, 116, 1925, p. 782.

(3) V. Dolejšek and J. Heyrovský, *Chemické Listy*, 20, 1926, p. 4.

peut mesurer la chute de l'électromètre produite par des rayons réfléchis.

En relevant deux courbes dont l'une était obtenue sans interposition de la matière à examiner, on pouvait éliminer les variations accidentelles du secteur urbain.

Le tableau suivant indique les résultats de mesures qui sont les moyennes de quatre valeurs successives.

| | |
|---|---|
| Courbe I | —0,1733 Å |
| » II | —0,1740 Å |
| » III | —0,1726 Å |
| » V | —0,1740 Å |
| » VI | —0,1726 Å |
| » IX | —0,1733 Å |
| » X | —0,1733 Å |

Comme valeur moyenne de la limite d'absorption K pour l'élément 75 on obtient donc 0,1735 Å ± 0,0007 Å.

Pour estimer la concentration et constater le degré de sensibilité du spectromètre employé, nous avons aussi établi la limite d'absorption de l'osmium (numéro atomique = 76). Nous avons employé comme filtre une solution de 1 pour 100 d'acide osmique, dans les mêmes conditions d'expérience. D'après Blake, Duane et Schimizu, la limite d'absorption de l'osmium, en série K, se trouve à 0,1683 Å. Comme moyenne des valeurs mesurées par notre méthode, on obtient 0,1686 Å, c'est-à-dire une valeur complètement concordante avec les résultats obtenus jusqu'à présent en mesurant avec une précision bien connue les limites d'absorption de l'osmium. En comparant toutes les courbes des deux éléments, il semble que la substance examinée contienne une plus grande quantité de l'élément 75 que l'autre ne contient d'osmium; cela ferait environ 2 pour 100, ce qui correspond aux résultats précités.

M. V. Dolejšek a contrôlé toutes les mesures qui accompagnent ce travail.

MAGNÉTISME. — *La structure de l'aimant atomique et les effets mécaniques de l'aimantation.* Note (1) de M. R. **Forrer**, présentée par M. Pierre Weiss.

Dans la conception actuelle de la constitution de la matière, le rapprochement de deux atomes voisins d'un corps solide est limité par la répul-

(1) Séance du 26 octobre 1926.

sion électrostatique des dernières orbites électroniques, qui peuvent être considérées, à cet effet, comme des lignes chargées d'électricité négative. Le volume d'un corps solide est donc déterminé par la grandeur et l'arrangement des orbites superficielles. Un changement dans cet arrangement doit conduire à une variation de volume.

Dans les ferromagnétiques j'ai pu démontrer (1) l'existence de multiplets magnétiques et j'ai montré que les différentes phases de l'aimantation (cycle d'hystérèse) consistent dans la rotation et le renversement du multiplet et dans le rapprochement de ses constituants. Si l'on admet que le moment magnétique d'un constituant est lié à une ou plusieurs orbites, qu'il est par exemple, perpendiculaire au plan d'une orbite, la variation de l'aimantation est accompagnée d'un changement dans l'arrangement des orbites, d'où résulterait une variation de volume causée par l'aimantation, donc une magnétostriction.

On peut déduire du mécanisme particulier des différentes parties de l'aimantation, le signe de la magnétostriction correspondante. Nous avons pu distinguer deux variations réversibles : la rotation du multiplet et le rapprochement de ses constituants. Dans l'état neutre de la substance à cristallisation confuse les moments, et avec eux les orbites correspondantes, sont dirigés dans tous les sens, les directions étant imposées par les positions normales (*loc. cit.*) dans les différents réseaux. Dans les champs intenses les moments constituants du multiplet sont rapprochés dans le sens du champ, les plans des orbites sont donc perpendiculaires à la direction du champ. Les charges négatives faisant défaut dans la direction du champ, la répulsion mutuelle des atomes voisins est diminuée dans cette direction. La substance se contracte dans le sens du champ. Il en résulte *une magnétostriction négative dans les champs intenses*. Elle existe indépendamment de l'espèce du multiplet et, dans une substance à cristallisation confuse, indépendamment de la nature du réseau.

Dans une deuxième espèce de magnétostriction la *nature* du multiplet intervient. Le doublet du nickel est formé de deux orbites à angle droit et les deux points d'intersection des orbites sont les lieux de densité maxima d'électricité négative. La direction donnée par ces deux points est toujours perpendiculaire au moment résultant du multiplet. Une rotation du doublet, s'effectuant dans des champs faibles, placera la direction de plus grande charge électrique perpendiculairement au champ. Il en résulte une *magnétostriction négative par rotation du doublet*.

---

(1) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1272 et 1530; 183, 1926, p. 121 et 559.

Dans le triplet du fer, formé de trois orbites à angles droits, il y a six points de grande densité d'électricité, distribués comme les sommets de l'octaèdre. La rotation de ce triplet ne peut avoir qu'un effet insignifiant.

Enfin il doit y avoir une troisième espèce de magnétostriction, causée elle aussi par la rotation des multiplets, mais liée à la disposition particulière des orbites des atomes voisins, c'est-à-dire à la position normale du multiplet dans le réseau. Quand la rotation écarte les orbites les unes des autres, la répulsion électrostatique est diminuée. C'est le cas du nickel, pour les deux positions normales possibles du doublet (*loc. cit.*). Il en résulte dans les champs faibles, où la rotation a lieu, une diminution de volume, *une magnétostriction négative pour le nickel.*

Dans le fer au contraire, la position normale (*loc. cit.*), seule compatible avec la symétrie, est telle qu'une rotation du triplet rapproche les orbites des atomes voisins les unes des autres. La répulsion éléctrostatique est augmentée, d'où résulte dans les champs faibles *une magnétostriction positive pour le fer.*

En résumé, les effets prévus par la théorie des multiplets dans le nickel sont les suivants : Dans les champs faibles une magnétostriction négative, dérivant de ce que le multiplet du nickel est un doublet, une deuxième négative, en rapport avec la position normale, et dans les champs intenses la magnétostriction négative par le rapprochement des constituants du doublet. Et en effet l'expérience a donné pour le nickel une forte magnétostriction négative dans les champs faibles, qui continue à croître dans les champs forts.

Pour le fer la théorie prévoit une magnétostriction positive dans les champs faibles, et négative dans les champs forts. Et en effet les expériences donnent ce caractère singulier avec changement de signe (point de Villari).

Cette concordance, qui se produit aussi bien pour le nickel que pour le fer, peut être considérée comme confirmation des hypothèses énoncées.

Il est facile d'appliquer ces considérations à des échantillons formés d'un cristal unique. Des prévisions analogues, mais différentes suivant la direction du champ par rapport au réseau, se trouvent vérifiées par les expériences de Webster [1].

Les phénomènes de la variation de l'aimantation par la déformation élastique, phénomène inverse de la magnétostriction, s'expliquent au moyen des mêmes hypothèses. En particulier, la forte variation de l'aimantation

---

[1] *Proc. Roy. Soc.*, 109, 1925, p. 570.

du nickel par la déformation se trouve expliquée par la déformation de l'espace libre que les atomes voisins laissent à l'atome considéré. Dans cet espace qui n'a plus la symétrie cubique le doublet et avec lui le moment résultant du nickel trouve une orientation privilégiée. Cette action n'existe pas pour le triplet du fer avec sa symétrie cubique. Il en résulte que la déformation a une grande influence sur l'aimantation du nickel et une petite sur l'aimantation du fer, conformément au résultat de l'expérience.

CHIMIE PHYSIQUE. — *La dispersion rotatoire de l'acide tartrique.* Note [1] de M. **Edmond Vellinger**, transmise par M. J. Perrin.

Depuis les travaux classiques de Biot et d'Arndtsen, les divers auteurs ont cherché à expliquer les anomalies de la dispersion rotatoire des solutions d'acide tartrique droit en supposant qu'il existe deux formes moléculaires en équilibre, l'une droite et l'autre gauche, avec une dispersion différente. On supposait arbitrairement pour la forme droite la formule stéréochimique classique; cependant récemment Longchambon a attribué cette formule à la variété gauche. Cette incertitude dans l'interprétation de ce phénomène résulte du fait que les auteurs ont négligé une variable importante qui est la réaction du milieu. En effet le pouvoir rotatoire de l'acide tartrique subit en fonction du pH des variations caractéristiques [2], calculables à partir des formules classiques de dissociation en supposant qu'il existe dans les solutions trois formes moléculaires qui ont des constantes de rotation différentes (anion divalent, anion monovalent, et molécule indissociée).

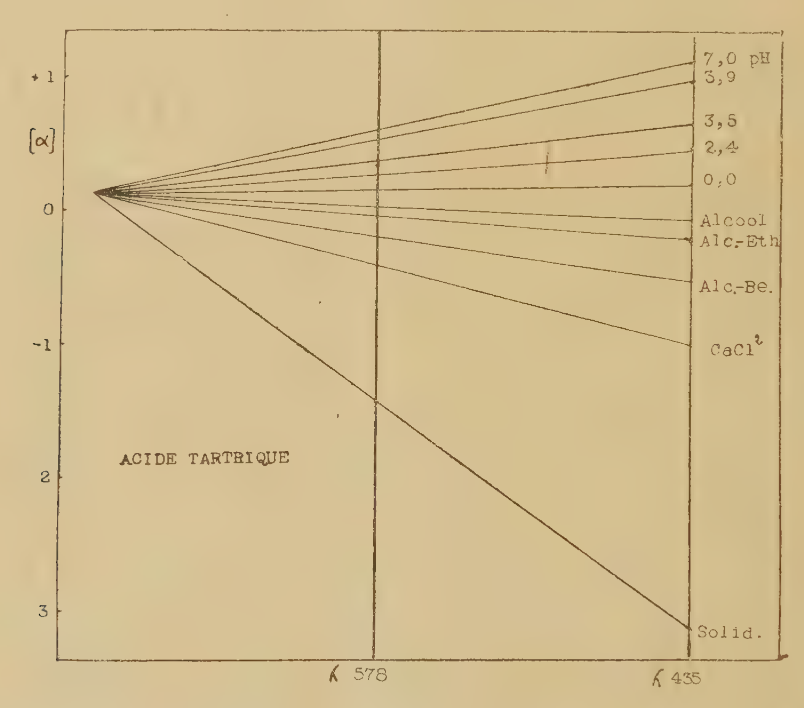
L'examen de la dispersion rotatoire en fonction du pH nous a montré que l'élévation progressive du pH des solutions s'accompagne d'une augmentation de la pente des courbes de dispersion, jusqu'à la neutralisation complète de l'acide; cette augmentation de la pente se retrouve lorsqu'on dilue simplement des solutions d'acide tartrique. Par conséquent *la dispersion des solutions d'acide tartrique tend vers celle des tartrates lorsqu'on élève d'une manière quelconque le* pH. L'application du schéma de Darmois montre que les droites qui le composent ont un point unique de conver-

---

(1) Séance du 6 septembre 1926.

(2) F. Vlès et E. Vellinger, *Comptes rendus*, 180, 1925, p. 742; *Bull. Soc. chim.*, 37, 1925, p. 841; *Arch. phys. biolog.*, 5, 1926, p. 36.

gence. Ce résultat qui semble en contradiction avec le calcul mentionné précédemment s'explique facilement si l'on admet que l'anion divalent et l'anion monovalent, qui ont une rotation ne différant que de 3 pour 100, ont également une dispersion assez voisine pour que l'écart n'ait pas de répercussion appréciable sur le schéma. Si l'on place sur un même schéma de Darmois la dispersion de l'acide tartrique, d'abord en milieu aqueux en fonction du pH, puis en milieu organique ou dans des solutions salines (de Mallemann), et enfin à l'état solide (Longchambon), on remarque qu'il y a pour les diverses droites un point de convergence unique, aux erreurs d'expérience près, quel que soit le milieu et quelle que soit la réaction de ce milieu (voir la figure). La droite la plus haute est celle du tartrate




Les cinq droites supérieures correspondent à des solutions aqueuses d'acide tartrique $\frac{M}{2}$ aux pH indiqués sur la figure. Alcool. Alc.-éth., Alc.-Be., $CaCl^2$: Solutions d'acide tartrique dans l'alcool, dans un mélange alcool-éther, alcool-benzène et dans une solution de $CaCl^2$. Solid. : Valeurs de Longchambon pour l'acide solide cristallin.

en solution aqueuse et la droite la plus basse est celle de l'acide cristallin. L'interprétation de ce résultat peut se formuler de la manière suivante :

*Il existe dans les solutions d'acide tartrique droit deux formes fondamentales. L'une droite correspondant à la structure moléculaire du tartrate et*

*l'autre gauche correspondant à une structure encore indéterminée, qui est celle des molécules dans le cristal d'acide tartrique.*

En solution aqueuse il apparaît deux formes nouvelles, l'anion monovalent et la molécule indissociée, qui ont vraisemblablement une structure voisine de celle de l'anion divalent. La dispersion de ces trois formes est identique ou très voisine. Les expériences de Bruhat et Pauthenier (1) semblent indiquer que le constituant gauche existe encore dans les solutions diluées (0,25 pour 100).

Dans son travail sur la dispersion rotatoire de l'acide tartrique cristallin, Longchambon (2) admet que la forme gauche correspond à l'acide tartrique « ordinaire ». La dispersion normale de l'acide solide qu'il a observé est celle d'un corps pur, mais il est impossible d'en déduire la structure de ce corps pur. La formule classique que Longchambon attribue au constituant gauche a été établie par les chimistes en préparant des tartrates : par conséquent cette formule ne correspond pas à l'acide tartrique, mais aux tartrates. On sait que l'acide tartrique, dissous dans des solvants organiques (mélanges alcool-éther, alcool-benzène), a en général une forte rotation gauche. Il faut remarquer que les solvants abaissant le plus énergiquement la dissociation électrolytique produisent également la plus forte rotation gauche, rotation qui se rapproche ainsi de celle de l'acide solide cristallisé. D'après ces données on peut difficilement attribuer au constituant gauche la formule stéréochimique ordinaire. La différence considérable des propriétés optiques des deux sortes de molécules nous oblige à admettre pour le constituant gauche des modifications moléculaires très profondes qu'il est encore impossible de préciser.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur la déshydratation catalytique des alcools α éthyléniques.* Note (3) de M. **Charles Prévost** présentée par M. Charles Moureu.

Dans une précédente Communication (4) j'ai exposé les résultats de la déshydratation catalytique des vinylalcoylcarbinols; j'en rappelle brièvement la partie essentielle.

---

(1) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 1024.
(2) *Comptes rendus*, 178, 1924, p. 951.
(3) Séance du 26 octobre 1926.
(4) *Comptes rendus*, 182, 1926, p. 853.

*a*. Alcool :

$$CH^2 = CH - CHOH - CH^3.$$

J'ai obtenu de l'érythrène assez pur et des produits de condensation non étudiés.

*b*. Alcool :

$$CH^2 = CH - CHOH - CH^2 - CH^3.$$

La déshydratation donne avec un rendement de 60 à 70 pour 100 un mélange d'hydrocarbures $C^5H^8$ constitué presque en totalité par le 1-méthylérythrène, contenant cependant des traces des deux carbures

$$CH^2 = C = CH - CH^2 - CH^3 \quad \text{et} \quad CH^3 - C \equiv C - CH^2 - CH^3.$$

Des produits bouillant plus haut j'ai isolé : du vinyléthylcarbinol non deshydraté (éb. 112-114°) et très probablement l'isomère

$$CH^3 - CH = CH - CHOH - CH^3 \quad (\text{éb. } 117\text{-}119°),$$

et l'alcool primaire $CH^2OH - CH = CH - CH^2CH^3$ (éb. 139°), puis venaient des produits de condensation difficiles à séparer.

*c*. Alcools :

$$CH^2 = CH - CHOH - C^3H^7 \quad \text{et} \quad CH^2 = CH - CHOH - C^4H^9.$$

Résultats tout à fait analogues aux précédents, mais ici à côté des érythréniques attendus leurs isomères imprévus

$$CH^3 - CH = CH - CH = CH - CH^3 \quad \text{et} \quad CH^3 - CH = CH - CH = CH - C^2H^5,$$

et ceux-ci en quantité prépondérante.

En vue d'élucider cette curieuse isomérisation, j'ai entrepris la déshydratation catalytique du propényléthylcarbinol

$$CH^3 - CH = CH - CHOH - CH^2 - CH^3.$$

Ici le rendement en carbures $C^6H^{10}$ atteint 86 pour 100 après un seul passage sur le catalyseur et comme on récupère 13 pour 100 environ d'alcool inaltéré il est pratiquement quantitatif. Les produits de condensation sont en quantité trop faible pour être utilement étudiés.

Le mélange des carbures $C^6H^{10}$ contient des traces d'alléniques ou acétyléniques substitués (probablement les uns et les autres), mais il est constitué presque exclusivement par les érythréniques attendus : mélanges d'isomères cis et trans de formule plane

$$CH^3 - CH = CH - CH = CH - CH^3 \quad (\text{Éb. } 76°\text{-}81°),$$

ce qui le rend propre à des synthèses que la complexité des mélanges obtenus par déshydratation des vinylalcoylcarbinols élevés interdisait. Toutefois la portion de ce carbure bouillant le plus bas (72°-76°) contient un peu de 1-éthylérythrène

$$C^2H^5 - CH = CH - CH = CH^2 \quad \text{(Éb. 72°-74°)}.$$

Ainsi l'isomérisation du carbure érythrénique attendu n'est pas particulière aux vinylalcoylcarbinols. Elle se fait en sens inverse dans le cas des propénylalcoylcarbinols. Toutefois si elle était prépondérante pour les premiers alcools, ici elle est très faible. Une plus grande stabilité des érythrènes 1.4. disubstitués peut expliquer cette différence quantitative; qualitativement les phénomènes sont analogues et la théorie ci-dessous en rend compte ainsi que de la présence des sous-produits de la réaction.

Il y aurait d'abord perte d'eau de deux manières :

$$R - CH = CH - CHOH - CH^2 - R'$$

donnerait à la fois

$$R - CH = C = CH - CH^2R'$$

et

$$R - CH = CH - CH = CH - R',$$

le second carbure prédominant de beaucoup.

La chaleur isomériserait partiellement le premier en acétylénique substitué auquel je ne vois pas d'autre origine.

Quant à l'érythrénique, on le retrouverait en partie inaltéré à la sortie du tube; l'autre partie, sous l'action réversible du catalyseur fixerait les éléments de l'eau H et OH comme le veut la théorie de Thiele, formant les deux alcools $\alpha$ éthyléniques

$$R - CHOH - CH = CH - CH^2 - R'$$

et

$$R - CH^2 - CH = CH - CHOH - R'.$$

Ceux-ci se retrouveraient partiellement à la sortie du tube avec l'alcool primitif inaltéré, et, partiellement suivraient le même cycle de déshydratations et d'hydratations que le reste de cet alcool.

Une simple isomérisation, par transposition moléculaire et sans passer par des composés stables intermédiaires, du carbure érythrénique primitivement formé, ne me semble pas admissible; une telle transposition aurait lieu vraisemblablement dans un seul sens. Toutefois une expérience entreprise en vue d'hydrater catalytiquement le méthylérythrène en alcools $\alpha$ éthyléniques a donné des résultats trop faiblement positifs pour être absolument concluants.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Recherches stéréochimiques dans la série de la benzalacétophénone. Isomérie éthylénique et polymorphisme.* Note [1] de MM. **Charles Dufraisse** et **Alfred Gillet**, présentée par M. Charles Moureu.

Le polymorphisme peut être une cause de difficultés dans la recherche de nouveaux isomères : les diverses formes d'un même corps ayant chacune des caractères distincts bien tranchés (constantes cristallographiques, point de fusion, solubilités, etc.), tout comme s'il s'agissait d'autant de corps différents, peuvent en effet être prises pour autant d'isomères.

En général il est vrai, seule une de ces formes est stable et l'extrême instabilité des autres suffit à mettre en garde contre une telle confusion entre le polymorphisme et l'isomérie. Mais, si une seconde forme se trouve être stable elle aussi, la distinction devient fort délicate.

Réciproquement le risque de confusion entre l'isomérie et le polymorphisme n'est pas imaginaire lui non plus. Tel est le cas des isoméries très labiles : si la transformation d'un corps instable en son isomère stable se produit trop facilement, l'instabilité du premier risque de le faire prendre simplement pour une nouvelle forme cristalline du second.

Ainsi donc, étant donnés des corps B, C, D, ... tous aisément transformables en un même corps A, il pourra arriver que l'on soit fort embarrassé pour décider si B, C, D, ... sont indiscutablement des formes cristallines diverses de A ou, au contraire, des isomères labiles du même corps A.

En fait, on rencontre dans la bibliographie des cas où les auteurs se sont heurtés à une pareille incertitude, et, d'autre part, certaines isoméries précédemment décrites pourraient être utilement, de ce point de vue, remises en discussion.

A notre tour nous avons rencontré des difficultés de ce genre au cours des recherches systématiques d'isomères éthyléniques que nous avons effectuées chez les corps de formule $C^6H^5 - CO - CH = C(OR) - C^6H^5$ ainsi que chez leurs dérivés bromés $C^6H^5 - CO - CBr = C(OR) - C^6H^5$.

Les corps de ces deux séries ont en effet, ainsi que nous l'avons observé, une grande tendance à prendre plusieurs formes cristallines, parmi lesquelles certaines étaient assez stables pour entraîner quelque risque de confusion avec des formes isomériques. Nous avons également eu un cas

---

[1] Séance du 26 octobre 1926.

d'isomérie très labile qui a demandé quelque attention pour être déterminé.

Les divers cas ont été tranchés par l'étude de l'amorçage des solutions sursaturées préparées à froid.

Voici nos principaux résultats :

I. *Nouveaux couples d'isomères éthyléniques.* — 1° β-méthoxybenzalacétophénone $C^6H^5 - CO - CH = C(OCH^3) - C^6H^5$; l'un des deux isomères (fus. 66°) avait été isolé précédemment par Dufraisse et Gérald : nous lui donnons le nom d'isomère B. Nous venons de préparer le second isomère, l'isomère A : c'est un corps *très instable* dans certaines conditions, cristallisé en aiguilles incolores (fus. 81°).

2° $C^6H^5 - CO - CBr = C(OCH^3) - C^6H^5$, α-bromo-β-méthoxybenzalacétophénone. L'isomère B (fus. 72°) a été précédemment décrit par nous (*Comptes rendus*, 178, 1924, p. 948). L'isomère A vient d'être obtenu, lui aussi, ce sont des prismes légèrement teintés en jaune (fus. 102°).

La transmutation réciproque d'un isomère en l'autre a été réalisée pour chacun des deux couples sous l'influence des agents physiques et des réactifs chimiques.

II. *Formes multiples.* — Les composés suivants ont été obtenus sous plusieurs formes cristallines distinctes.

La β-méthoxybenzalacétophénone, isomère A (instable) a été obtenue sous deux formes : $A\alpha$ (fus. 78°) et $A_\beta$ (fus. 81°) (voir ci-dessus).

Ainsi à la formule $C^6H^5 - CO - CH = C(OCH^3) - C^6H^5$ correspondent actuellement trois corps $A\alpha$, $A\beta$, et B, A et B étant stéréoisomères.

La β-éthoxybenzalacétophénone a été obtenue sous deux formes, relativement *stables* l'une et l'autre et pouvant se former et se développer côte à côte dans la même liqueur mère : forme α (fus. 75°) et forme β (fus. 78°).

Le dibenzoylméthane $C^6H^5 - CO - CH^2 - CO - C^6H^5$, qui doit être rationnellement rangé à côté des corps précédents, puisque le corps connu sous ce nom est en réalité (Wislicenus, K. Meyer) la β-oxybenzalacétophénone $C^6H^5 - CO - CH = COH - C^6H^5$, a été obtenu lui aussi sous une forme que nous désignons par α, différente de celle que l'on connaît bien et caractérisée par des aiguilles fines très instables, fondant à 71°. Même maintenu dans le bain chaud après la fusion, le corps se reprend en masse cristalline pour subir une deuxième fusion à 78°, point de fusion de l'ancienne forme, prismes massifs, que nous désignons par β.

La benzalacétophénone elle-même, le type des deux séries, a été observée sous plusieurs formes, mais, en raison de l'extrême labilité de ces formes, nous n'avons pu en caractériser qu'une par le point de fusion : ce sont des aiguilles fondant à 57°, tandis que l'ancienne forme fond à 59°.

Rappelons, d'autre part, que nous avons décrit précédemment (*loc. cit.*), trois formes de l'α-bromo-β-éthoxybenzalacétophénone et deux du corps méthoxylé correspondant.

III. *Particularités.* — Il ressort de nos nombreux essais qu'au point de vue de l'obtention des couples d'isomères éthyléniques il y a de grandes différences entre les dérivés méthoxylés et leurs homologues éthoxylés.

A ce point de vue, le groupement $CH^3-O-$ se rapproche beaucoup plus de $Br-$ que de son homologue $C^2H^5-O-$ : nous avons même signalé dans notre Note précédente que cette analogie pouvait aller jusqu'à entraîner l'isomorphisme des deux dérivés correspondants. D'après ces observations, la nature chimique des groupements fixés sur les carbones éthyléniques $=C=C=$ ne paraît pas être le facteur principal réglant les conditions de formation des isomères : la masse de ces groupements, et leur encombrement spacial doivent souvent jouer un rôle primordial.

A signaler également une curieuse transformation. Si l'on expose à la lumière solaire des cristaux de l' α-bromo- β-méthoxybenzalacétophénone, isomère B, baignant dans leur liqueur mère, on constate l'apparition de l'isomère A, transmutation qui se poursuit jusqu'à la disparition des cristaux de B; mais, et c'est là le fait étrange, si l'on continue l'insolation on voit A disparaître à son tour pour faire place à B que l'on retrouve à la fin, comme si aucune transformation ne s'était produite.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Nouvelle méthode générale de synthèse de carbures tétrahydronaphtaléniques et naphtaléniques.* Note [1] de M. **Georges Darzens**, présentée par M. Moureu.

J'ai donné autrefois une méthode générale de synthèse des carbures aromatiques, qui m'a permis de préparer, en collaboration avec M. H. Rost, un certain nombre de carbures homologues de la naphtaline [2].

A cette époque ces carbures paraissaient présenter peu d'intérêt, car on pensait généralement que le noyau de la naphtaline ne se trouvait pas dans les produits naturels.

Aujourd'hui il en est tout autrement; les travaux de M. Ruzieka et ses collaborateurs, ont montré qu'un grand nombre de sesquiterpènes étaient

---

[1] Séance du 18 octobre 1926.

[2] *Comptes rendus*, **139**, 1904, p. 868 et **146**, 1908, p. 933.

des dérivés hydronaphtaléniques ([1]), et l'on sait d'autre part que la juglone, la matière colorante du henné, la santonine, sont également des dérivés de la naphtaline.

Le noyau de la naphtaline joue donc un grand rôle dans les produits du règne végétal, et cette considération m'a amené à reprendre la synthèse des homologues de la naphtaline.

La première méthode, publiée en collaboration avec M. Rost, repose sur la réduction catalytique du groupe CO en $CH^2$ des acylnaphtalines faciles à préparer. Malgré sa généralité, elle exclut la synthèse directe des méthylnaphtalines ou des isopropylnaphtalines.

La nouvelle méthode que je publie aujourd'hui n'est pas soumise à cette restriction, et possède par suite une généralité beaucoup plus élevée.

Elle repose sur une cyclisation très particulière de l'acide benzylallylacétique, représentée par la formule suivante :

$$\begin{array}{c} CH^2 \\ CH - CO^2H \\ H \quad CH^2 \\ CH \\ \| \\ CH^2 \end{array} \rightarrow \begin{array}{c} CH^2 \\ CH - CO^2H \\ CH^2 \\ CH \\ | \\ CH^3 \end{array}$$

cyclisation qui a lieu sous l'action de l'acide sulfurique concentré, et qui donne un acide tétrahydrométhylnaphtaline carbonique facile à déshydrogéner, puis à décarboxyler en méthylnaphtaline.

Pour réaliser cette réaction, on mélange l'acide benzylallylacétique finement pulvérisé, avec deux fois et demie son poids d'acide sulfurique à 78 pour 100 de $H^2SO^4$ (à 60° Baumé) ; la température ne tarde pas à s'élever pour monter jusqu'à 45° qu'il convient de ne pas dépasser, puis la masse devient homogène, et se prend en masse par refroidissement. Au bout de cinq jours de contact à froid, on reprend le produit par l'eau, et l'on ajoute une solution de carbonate de soude à 12 pour 100, jusqu'à réaction franchement alcaline, de manière à neutraliser l'acide sulfurique, et à dissoudre l'acide tétrahydronaphtalène carbonique à l'état de sel de soude. Cette solution est épuisée à l'éther qui enlève un produit neutre dont je poursuis l'étude.

La solution ainsi purifiée est ensuite traitée par un excès d'acide chlorhydrique qui précipite l'acide hydrométhylnaphtalène carbonique que l'onpurifie par cristallisation dans l'acide acétique à 80 pour 100. C'est une poudre cristalline blanche, fondant à 121°, pouvant distiller sans décomposition vers 203-204°, sous 20$^{mm}$ de vide (rende-

(1) *Helvetica Chimica Acta*, 4, 1921, p. 505 ; 5, 1922, p. 315.

ment : 50 pour 100 du poids de l'acide éthylénique traité), et dont l'éther méthylique est un liquide incolore distillant à 170°, sous 15$^{mm}$.

L'acide tétrahydrométhylnaphtalène carbonique se deshydrogène le plus facilement par l'action du soufre, méthode préconisée d'abord par Vesterberg pour deshydrogéner l'acide abiétique en retène ([1]) et appliquée ensuite avec succès par MM. Ruzieka et J. Meyer, aux sesquiterpènes ([2]).

Pour réaliser cette réaction, on chauffe au bain d'huile et dans le vide, un mélange intime de 19$^{g}$ d'acide (0$^{mol}$,1) avec 6$^{g}$,5 de soufre. La réaction a lieu vers 195-200°, et dure 6 heures environ. La masse est ensuite dissoute dans une solution de carbonate de soude qui est épuisée à l'éther pour enlever les impuretés, puis reprécipitée dans un acide minéral dilué.

L'acide méthylnaphtalénique est enfin purifié par cristallisation dans l'acide acétique.

L'acide naphtaléne-1-méthyl-3-carbonique ainsi préparé est une poudre cristalline blanche, fondant vers 198-199°, dont l'éther méthylique distille à 188° sous 15$^{mm}$, et cristallise en une masse blanche fondant à 39°.

Son sel de chaux, mélangé avec un excès de chaux et distillé dans le vide, se décompose en donnant l'α-méthylnaphtaline, caractérisé par un picrate jaune orange fondant à 141°, identique au picrate de l'α-méthylnaphtaline pure, préparée par les procédés classiques.

Comme il est facile de préparer des homologues de l'acide benzylallylacétique en traitant successivement l'éther malonique sodé par le bromure d'allyle et les homologues du chlorure de benzyle ou les éthers bromhydriques des arylalcoylcarbinols et en décomposant les acides maloniques correspondants, on conçoit que cette méthode de synthèse soit très générale.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur l'isomérie stéréochimique des ortho-cyclohexanediols et sur la structure de l'oxyde de cyclohexène.* Note ([3]) de M. **Pierre Bedos**, présentée par M. Charles Moureu.

Depuis les travaux de Brunel ([4]) l'existence des deux ortho-cyclohexanediols est nettement démontrée; en effet ce chimiste a pu différencier le glycol

---

([1]) *Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft*, 36, 1903, p. 4200.

([2]) *Helvetica Chemica Acta*, 4, 1921, p. 505.

([3]) Séance du 26 octobre 1926.

([4]) Brunel, *Thèse de Doctorat*, Paris 1905, p. 50 et 85.

de Markownikoff fusible à 99-100° (dibenzoate F. 71°,5), obtenu par action du permanganate de potasse sur le cyclohexène et le glycol fusible à 104° (dibenzoate F. 93°,5), préparé par lui-même par hydratation de l'oxyde de cyclohexène. Brunel avait attribué au glycol fusible à 104° la structure d'un isomère cis, à cause de son mode d'obtention : il paraissait assez naturel d'admettre que les deux liaisons unissant l'atome d'oxygène de la fonction oxyde d'éthylène étaient situées d'un même côté du plan du noyau et que cette orientation se conservait pendant l'ouverture du cycle triatomique.

En 1922, Bœseken et ses élèves semblent avoir démontré que le glycol de Brunel (F. 104°) doit être considéré comme étant le glycol trans. Entre autres preuves de cette assertion, les chimistes hollandais indiquent avoir réussi à dédoubler en ses antipodes optiques le glycol de Brunel [1], par l'intermédiaire du sel de strychnine de son éther disulfurique. Ce fait parait être un argument très probant.

Cependant, comme l'a fait remarquer M. Godchot [2], un léger doute pouvait encore exister; on pouvait se demander si l'un des divers traitements, et en particulier l'action de l'acide sulfurique concentré, à 0°, sur le glycol fusible à 104°, n'avait pas inversé celui-ci en son isomère. Nous avons tenu à lever ce doute en régénérant le glycol après les divers traitements. Nous nous sommes attaché à reproduire les expériences des savants hollandais en nous plaçant exactement dans les mêmes conditions pour tous les traitements : 1° éthérification; 2° formation du sel de baryum; 3° hydrolyse du diéther sulfurique.

Pour cette expérience, $16^g,3$ de glycol ont été mis en œuvre; après les divers traitements, nous avons retrouvé $12^g,3$ de glycol brut séché dans le vide sulfurique. La totalité de ce produit brut a été transformée en dibenzoate par action à froid du chlorure de benzoyle en présence de pyridine : nous avons ainsi obtenu $20^g,5$ (théorie $34^g$) de dibenzoate fusible à 92-93°; nous n'avons pas pu caractériser la moindre quantité de dibenzoate fusible à 71° correspondant au glycol isomère.

Il semble donc qu'aucun doute ne subsiste sur les conclusions des savants hollandais et qu'on doit considérer le glycol de Brunel comme étant le glycol dédoublable, et, par suite, d'après la théorie, comme étant le glycol trans.

Remarquons d'ailleurs que, si l'on considère la représentation tétraé-

(1) Derx, *Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas*, 41, 1922, p. 334

(2) Godchot, *Comptes rendus*, 176, 1923, p. 448.

drique, il paraît tout à fait normal que la rupture de la double liaison du cyclohexène à l'aide du permanganate de potasse conduise au glycol isomère.

Les résultats des savants hollandais sont donc en désaccord avec l'idée que l'on se fait couramment de la structure de l'oxyde de cyclohexène, et l'on est par suite tenté d'admettre avec eux une inversion dans l'action de l'eau sur l'oxyde de cyclohexène.

Nous nous sommes proposé de rechercher jusqu'à quel point on a le droit d'admettre une telle inversion, et, dans ce but, nous avons cherché à préparer l'un ou l'autre des deux glycols (ou leurs dérivés) par des voies aussi variées que possible, mais en partant toujours de l'oxyde de cyclohexène, de manière à voir si la nature du glycol obtenu varie avec le réactif employé ou si elle en est indépendante.

Les résultats de nos recherches peuvent être ainsi résumés.

1° L'action de l'anhydride benzoïque sur l'oxyde de cyclohexène (24 heures vers 160°, en vase clos) fournit le dibenzoate (F. 92°-93°) correspondant au glycol (F. 104°),

2° L'action de l'acide benzoïque (24 heures vers 150°, en vase clos) conduit à un monobenzoate qui, traité à froid par le chlorure de benzoyle en présence de pyridine, fournit le même dibenzoate (F. 92°-93°).

3° L'action de l'alcool méthylique absolu (24 heures vers 150°, en vase clos) fournit le méthoxy-2-cyclohexanol correspondant au glycol fusible à 104° [transformation en glycol par action de l'acide iodhydrique et caractérisation par le dibenzoate (F. 92°-93°)].

4° L'action du méthylate de sodium en solution dans l'alcool méthylique absolu (1 heure à la température d'ébullition du solvant) conduit au même méthoxy-2-cyclohexanol (même caractérisation).

5° L'action de l'iodure de méthyle fournit l'iodo-1-méthoxy-2-cyclohexane [1] correspondant au glycol F. 104° (transformation en méthoxy-2-cyclohexanol par Ag — OH, retour au glycol par action de l'acide iodhydrique et caractérisation de ce dernier par le dibenzoate F. 92°-93°).

En comptant l'obtention du glycol F. 104° par hydratation de l'oxyde de cyclohexène, voilà donc six réactions mettant en œuvre l'oxyde de cyclohexène et conduisant toutes au glycol F. 104° ou à des dérivées de ce glycol. Il semble bien qu'on soit en droit d'admettre que l'orientation des diverses valences des deux atomes de carbone intéressés est la même dans l'oxyde de cyclohexène et dans le glycol fusible à 104°.

On peut par suite supposer avec quelque vraisemblance que, dans

---

(1) Bedos, *Comptes rendus,* **183**, 1926, p. 562.

l'oxyde de cyclohexène, les deux atomes d'hydrogène unis aux deux atomes de carbone sur lesquels est greffé l'oxygène oxydique sont répartis de part et d'autre du plan de la molécule, présentant ainsi la disposition trans, et que l'atome d'oxygène est contenu dans ce plan.

Ces recherches seront poursuivies.

MINÉRALOGIE. — *Influence des impuretés sur la température de transformation paramorphique de la cristobalite.* Note [1] de M. R. Weil, présentée par M. Pierre Termier.

I. *Action de l'acide sulfurique concentré.* — Les cristobalites naturelles à basse température de transformation (San Cristobal, Tehama County) sont très sensibles à cet agent, au-dessus de 100°. L'expérience se fait facilement entre 200-350°, à l'air ou en tube scellé; elle peut même s'observer directement sous le microscope. Au bout de quelques heures, on aperçoit déjà une élévation certaine de la température de transformation. Après une cinquantaine d'heures, l'élévation moyenne peut être de 40°. L'ordre d'extinction des plages d'avant le traitement est à peu près conservé; il est parfaitement stable et peut être dessiné comme auparavant. $H^2SO^4$ agit vraisemblablement par la dissolution des substances étrangères qui abaissent la température de transformation de ces cristobalites. C'est le seul corps que nous ayons trouvé agissant dans ces conditions; les autres acides HCl, $HNO^3$ bouillants sont sans action, ainsi que le chauffage à sec à 300°. Ce traitement à $H^2SO^4$ ne donne pas de résultats avec les cristobalites à températures de transformation élevées, ni d'ailleurs avec certaines cristobalites à bas point de transformation, celle de Chaudefour, par exemple. Elle est également peu nette avec les cristobalites artificielles de bas point de transformation. Ces variations d'action peuvent être attribuées à la différence de porosité ou à la présence d'impuretés sur lesquelles $H^2SO^4$ n'agit pas.

II. *Influence des impuretés des différentes variétés de silice.* — Une expérience très frappante consiste à chauffer du quartz ordinaire dans un creuset de silice *transparente* du commerce à 1300°. Le quartz ne donne à cette température que très peu de cristobalite, tandis que le creuset s'en recouvre rapidement et inégalement. Au microscope, on voit que la cristobalite, accompagnée de tridymite, s'est formée en fuseaux arrondis entourés

(1) Séance du 26 octobre 1926.

d'une zone d'indice différent de celui de la cristobalite et de celui du verre, ce qui montre qu'il y a eu des différences dans la composition et la viscosité de la masse (on sait qu'industriellement, pour augmenter la fluidité de la silice fondue, on y ajoute des alcalis). Tandis que la transformation de la cristobalite du quartz se fait de 230° à 260°, celle du creuset se transforme de 175° à 210°. On peut donc obtenir, à une même température, des cristobalites de températures de transformation très différentes, argument décisif contre la théorie de l'allotropie de Smits.

III. *Action des vapeurs alcalines.* — On peut, sous l'influence des vapeurs de divers composés alcalins, abaisser d'une vingtaine de degrés les températures de transformation de cristobalites à point de transformation élevé (220°-260°, cristobalite de quartz pur ou de briques de silice). La cristobalite, en lames de $\frac{1}{10}$ de millimètre d'épaisseur, placées dans une corbeille de fils de platine, est chauffée à des températures comprises entre 700° et 1100° au moyen d'un brûleur dans la flamme duquel on introduit les alcalis : NaOH, KOH, LiOH, NaCL, KCL, $Na^2CO^3$, $K^2CO^3$ ; les composés moins volatils réagissent plus énergiquement à haute température que ceux plus volatils. Leur action est généralement rapide; un quart d'heure suffit parfois, mais on est limité par la prompte attaque des lames. La chaleur seule, à ces températures, n'agit en rien sur le point de transformation. Il ne s'agit pas non plus d'une recristallisation de la cristobalite, mais uniquement d'une absorption par celle-ci des alcalis. On comprend donc très bien qu'au moment de sa formation, la cristobalite retienne énergiquement des matières étrangères qui modifient cryoscopiquement son point de transformation.

Nous avons fait remarquer dans une précédente Communication ([1]) que les cristobalites préparées au-dessus de 1400° ne se transforment jamais avant 220°. De même les cristobalites naturelles ou artificielles à bas point de transformation, chauffées au-dessus de 1400°, voient leur point s'élever notablement. Pour les cristobalites naturelles il devient tout à fait du même ordre qu'après le traitement à l'acide sulfurique; pour les artificielles il peut s'élever jusqu'à 230°-260°. On peut ensuite rabaisser, dans une certaine mesure, ce point par action de vapeurs alcalines et l'élever après à nouveau, au moins partiellement, sous l'influence de $H^2SO^4$. Ainsi une lame de San Cristobal, qui n'avait pas varié lorsqu'elle avait été chauffée jusqu'à 1300°, s'est éteinte de 215° à 240° après un chauffage de 5 heures

([1]) R. Weil, *Comptes rendus*, **182**, 1926, p. 1166.

à 1400°. Après chauffage de 2 heures à 900° en présence de vapeur de KOH, elle se transformait de 195° à 215° (elle était très attaquée). $H^2SO^4$ a ramené la température de transformation dans une partie de la lame à 227°-234°.

Il semble donc sûr que les bas points de transformation, de 170° à 220°, sont dus à la présence d'éléments volatils et plus spécialement des alcalis. La cristobalite artificielle étant généralement obtenue à haute température, les points de transformation inférieurs à 220° ne s'observent généralement pas.

Quant aux variations de la température de transformation entre 220° et 260°, elles paraissent attribuables aux impuretés non volatiles, Fe, Ca, Mg, comme le confirme l'examen de la cristobalite de la zone grise des briques de silice.

MÉTÉOROLOGIE. — *Sur la thermodynamique des surfaces de discontinuité atmosphériques.* Note (¹) de M. L. **Petitjean**, présentée par M. Bigourdan.

Le déplacement d'une surface de discontinuité est fonction de la variation de pente des surfaces isentropiques ou surfaces d'égale température potentielle (²).

Suivant la position des sources d'air chaud C et d'air froid F, le mouvement des masses d'air, pour un observateur lié à une discontinuité, s'effectue différemment : si le niveau de C est inférieur à celui de F, il y a glissement de l'air chaud vers le haut et de l'air froid vers le bas ; si, au contraire, le niveau de C est supérieur à celui de F, il y a glissement de l'air chaud vers le bas et de l'air froid vers le haut. Le premier cas se rencontre dans les fronts chauds et dans les fronts froids tandis que le second se rapporte aux surfaces d'affaissement (³).

Soit une masse d'air unité dont la température potentielle varie de $\frac{d\theta}{dt}$ par unité de temps. Si $\frac{dQ}{dt}$ est la quantité d'énergie calorifique échangée par unité de temps avec l'extérieur, T et $\theta$ la température vraie et la température

(¹) Séance du 18 octobre 1926.

(²) V. L. Petitjean, *Nouvelles recherches sur le déplacement des discontinuités* (*Comptes rendus*, 182, 1926, p. 794).

(³) V. A. Stüve, *Arbeiten der preuss. aeron. Observ. Lindenberg*, 14, 1922, p. 104.

potentielle dans l'échelle thermodynamique, on a la relation suivante entre $\frac{dQ}{dt}$ et $\frac{d\theta}{dt}$ :

$$\frac{dQ}{dt} = C \frac{T}{\theta} \frac{d\theta}{dt}$$

(C, chaleur spécifique de l'air à pression constante). Comme le quotient $\frac{T}{\theta}$ s'écarte très peu de l'unité le long d'une surface de discontinuité [1], on peut pratiquement admettre la proportionnalité entre $\frac{dQ}{dt}$ et $\frac{d\theta}{dt}$.

Dans un mouvement stationnaire, les surfaces isentropiques et les trajectoires des masses d'air sont disposées parallèlement à la surface de discontinuité S ; on a donc : $\frac{d\theta}{dt} = 0$ et $\frac{dQ}{dt} = 0$, ce qui signifie qu'il n'y a aucun échange d'énergie avec l'extérieur ou, en d'autres termes, que le mouvement s'effectue adiabatiquement. Si les sources C et F se rapprochent ou s'éloignent de S dans leur plan de niveau, la pente des surfaces isentropiques varie. Comme le déplacement des masses d'air, pour l'observateur lié à S, ne cesse d'être parallèle à cette surface, il en résulte que $\frac{d\theta}{dt}$ et $\frac{dQ}{dt}$ diffèrent de zéro et sont d'autant plus grands en valeur absolue que la variation de pente des surfaces isentropiques est plus grande.

Admettons que les masses d'air qui s'écoulent à travers une même surface, pendant l'unité de temps, parallèlement à S et dans des sens opposés soient égales entre elles (ce qui revient à négliger leurs différences de densité). Il en résulte que, si une source se rapproche ou s'éloigne plus vite de S que l'autre source, la variation de pente des surfaces isentropiques étant plus forte d'un des côtés de S que de l'autre, pour l'ensemble des masses en mouvement, la quantité d'énergie échangée avec l'extérieur est différente de zéro.

Les cas les plus intéressants sont les suivants :

1° La source chaude est située à un niveau inférieur à celui de la source froide et se rapproche plus vite de S que celle-ci. L'augmentation des températures potentielles étant plus rapide du côté chaud que leur diminution du côté froid, l'ensemble des masses d'air limitées par la discontinuité

---

(1) Si l'on a, par exemple, à l'altitude de $3000^m$, $T = 273°$ et $\theta = 303°$, $\frac{T}{\theta}$ est égal à 0,9.

reçoit de l'énergie de l'extérieur sous la forme calorifique et travaille contre les forces extérieures, en particulier contre les forces de gravitation, d'où augmentation de l'énergie potentielle. Ce cas est celui d'un front chaud fonctionnant comme moteur thermique.

2° La source chaude est située à un niveau inférieur à celui de la source froide et se rapproche moins vite de S que celle-ci. Dans ce cas, l'ensemble des masses d'air séparées par la discontinuité restitue de l'énergie calorifique à l'extérieur puisque le gain réalisé du côté chaud est inférieur à la perte subie du côté froid. Le bilan se traduit par un travail des forces extérieures et, en particulier, des forces de gravitation, d'où augmentation de l'énergie cinétique. Ce cas est celui d'un front froid fonctionnant comme une machine frigorifique.

3° La source chaude est située à un niveau supérieur à celui de la source froide et s'éloigne plus vite de S que celle-ci. La diminution des températures potentielles étant plus rapide du côté chaud que leur augmentation du côté froid, l'ensemble des masses d'air restitue de l'énergie calorifique à l'extérieur. Il y a donc augmentation de l'énergie cinétique, les forces de gravitation exécutant un travail positif. Ce cas se rencontre dans les surfaces d'affaissement dites « actives » pour lesquelles l'air chaud des couches élevées progresse plus rapidement que l'air froid des couches inférieures et descend par l'effet de son propre poids au devant de la masse froide.

4° La source chaude est située à un niveau supérieur à celui de la source froide et s'éloigne moins vite de S que celle-ci. Dans ce cas, l'ensemble des masses d'air reçoit de l'énergie calorifique de l'extérieur et travaille en particulier contre les forces de gravitation, d'où augmentation de l'énergie potentielle. On rencontre ce cas dans les surfaces d'affaissement dites passives pour lesquelles l'air chaud des couches supérieures progresse moins rapidement que l'air froid des couches basses qui s'élève devant lui.

BOTANIQUE. — *Sur une variation de tabulation chez certains péridiniens d'eau douce.* Note (¹) de M. **Marcel Lefèvre**, présentée par M. L. Mangin.

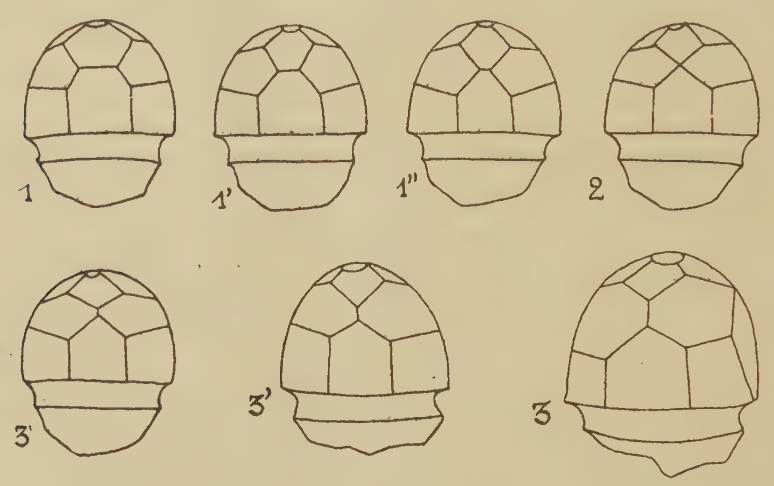
La systématique du genre *Peridinium*, en ce qui concerne les espèces d'eau douce notamment, est presque uniquement basée sur la tabulation schématique de la cellule. On considère souvent comme semblables des

(¹) Séance du 26 octobre 1926.

espèces possédant même tabulation, en accordant une tolérance plus large aux autres caractères morphologiques. On crée au contraire des noms nouveaux pour des cellules dont la silhouette, les dimensions, l'ornementation sont identiques à celles d'espèces déjà décrites et dont elles ne diffèrent que par le schéma de tabulation.

Les faits que je vais exposer sont, je crois, de nature à modifier cette compréhension de l'espèce.

En étudiant une récolte de l'étang de Priziac (Morbihan), récolte que je dois à l'obligeance de M. P. Allorge, je remarquai qu'un grand nombre de *P. umbonatum* (Stein) var. *inæquale* Lemm. présentaient le caractère




*P. umbonatum* (Stein) var. *inæquale* Lemm. 1, forme type; 1', 1", formes intermédiaires; 2, forme *contactum*; 3", 3', changement d'orientation de la suture; 3, terme final de la variation.

*contactum* mis en évidence par M. Lindemann (*fig.* 2). Je m'intéressai à ce caractère qui n'avait pas encore été signalé chez cette espèce, et à titre de comparaison, j'examinai une récolte de Haute-Savoie dans laquelle j'identifiai non seulement les formes 1 et 2, mais encore la forme 3 en passant par tous les intermédiaires 1', 1", 2, 3", 3', 3. Voulant avoir pleine confirmation du fait, je poursuivis mes recherches dans ce sens et je pus me procurer à la tourbière de l'Archet Saint-Léger (Seine-et-Oise) une population très dense de *P. umbonatum* var. *inæquale* dans laquelle toutes les formes figurées de 1 à 3 sont abondamment représentées. Présumant que cette variation ne devait pas affecter exclusivement une espèce, j'étendis mes recherches aux autres espèces de même tabulation : *P. inconspicum* Lemm. et var. chez lesquelles je constatai des variations absolument identiques.

De ce qui précède il résulte donc que des espèces dont la morphologie générale est identique et dont le schéma dorsal représente les termes

extrêmes ou moyens de la variation 1 à 3 ne forment qu'une seule et même espèce.

Ceci nous autorise à reviser les groupes dont la tabulation évolue dans le cadre précédent, et nous pouvons de suite affirmer que toutes les variétés et formes du *P. munusculum* Lind. sont identiques à celles du *P. inconspicuum* Lemm. sous des types de tabulation différents. Je pense également pouvoir souligner l'identité du *P. africanum* Lemm. et du *P. tatricum* Woloszinska. Un regroupement total s'impose aussi dans les espèces et variétés créées par Playfair : *P. geminum* et variétés, *P. caudatum* et variétés; *P. umbonatum* var. *centenniale*, var. *ovale*, etc.

Je signale enfin une variation de l'hypovalve encore inobservée chez les représentants du genre *Peridinium* (eau douce) et qui se traduit par la présence d'une seule *at* au pôle antapical.

## MYCOLOGIE. — *Ceratostomella Querci* n. sp.

Note [1] de M. **Pierre Georgévitch**, présentée par M. J. Costantin.

On trouve souvent dans les vaisseaux périphériques du Chêne (*Quercus pedunculata* Ehrh.) des corpuscules sphériques, qui, totalement ou partiellement, remplissent la lumière du vaisseau. Ce sont des conidies d'un *Graphium*, qui, lui aussi, se trouve même dans la lumière des vaisseaux.

Les *Graphium* prennent naissance isolément ou groupés, d'un enchevêtrement des hyphes, de $1,7\text{-}3^{\mu}$ d'épaisseur, dont les cellules sont courtes et de couleur brune. De ces hyphes surgissent, perpendiculairement au support et parallèlement entre elles, les hyphes plus minces de $1^{\mu},7$ d'épaisseur, qui s'accolent et font ainsi un faisceau, dont les hyphes périphériques sont jaune brunâtre et septées, tandis que les intérieures sont hyalines.

La longueur d'un *Graphium* dans la lumière du vaisseau mesure $260^{\mu}\text{-}285^{\mu}$ et dans les cultures artificielles jusqu'à $619^{\mu}$. Le sommet du *Graphium* est incolore et ses hyphes se ramifient au sommet où elles forment des conidies. Les branches qui portent des conidies sont courbées de côté en forme d'un pinceau, prennent plus tard l'aspect d'une gerbe, formant ainsi une sorte de capitule blanchâtre.

Le diamètre de ce capitule mesure $120^{\mu}$, qui peut être encore plus grand chez les *Graphium* libres et âgés.

Les conidies sont elliptiques ou ovales, longues de $4^{\mu}$, épaisses de $2^{\mu}$ et hyalines. Elles tombent très facilement et, dans les cultures artificielles,

---

(1) Séance du 26 octobre 1926.

elles restent suspendues dans une gouttelette du liquide au-dessus du capitule du *Graphium*.

Le *Graphium* décrit est la forme accessoire de la fructification d'une espèce de *Ceratostomella*, laquelle nous avons dénommée *Ceratostomella Querci*.

A part le *Graphium* décrit, on trouve aussi des *Graphium* beaucoup plus petits, qui poussent du capitule et de la tigelle de la corémie.

Les conidies du *Graphium* poussent au bout d'une seule journée un ou deux filaments mycéliens, sur lesquels peuvent se former des nouvelles conidies du type *Cladosporium*. Les plus grandes des conidies provenant du mycelium sont longues de $20^{\mu}$, épaisses de $3^{\mu}$, tandis que les plus jeunes sont plus petites. Elles germent aussi sur un seul ou sur les deux bouts et souvent par bourgeonnement.

A part les formes décrites de la fructification dans les vaisseaux du tronc, on trouve aussi souvent les périthèces comme la forme parfaite du Champignon *Ceratostomella*. Le périthèce, qui germe dans la lumière du vaisseau, est de couleur noire et sa longueur varie; le diamètre de la sphère du périthèce est $129^{\mu}$ et du bec $22^{\mu}$. Celui-ci est souvent fort courbé et accolé à la paroi du vaisseau.

Les périthèces des cultures artificielles sont au contraire longues, $970\text{-}990^{\mu}$; le diamètre de leur sphère mesure $150\text{-}240^{\mu}$ et du bec $14\text{-}27^{\mu}$.

Au sommet du bec du périthèce, on trouve une couronne de forts cils, $315^{\mu}$ de long et $5^{\mu}$ d'épaisseur, qui surgissent en forme d'entonnoir et portent des ascospores éjaculées dans une gouttelette du liquide visqueux incolore, qui ne se dissout ni dans l'eau ni dans l'alcool.

Dans la sphère du périthèce, on trouve des asques d'une forme sphérique, dont le diamètre mesure $6\text{-}8^{\mu}$, et dans lesquelles il y a 8 ascospores réniformes, qui mûres sont longues de $4^{\mu}$ et épaisses de $2^{\mu}$.

Les ascospores, après s'être arrondies, poussent même après 20 heures sur un ou sur les deux bouts. Le mycelium germé est septé et pousse des branches latérales, sur lesquelles se forment des conidies, du type *Cladosporium*. Sur le pain, sur l'agar et sur le bois, le mycelium forme, même après 2 jours, une couche blanche et après 5-6 jours les *Graphium* se développent avec des capitules blanchâtres. Il est caractéristique qu'après un temps assez long il ne se développe que des *Graphium*, qui couvrent toute la surface du substratum artificiel et ce n'est qu'après 4-5 semaines que les périthèces apparaissent.

De telle façon le lien génétique entre le *Ceratostomella*, le *Graphium* et le *perithecium* est démontré.

L'aubier du tronc du Chêne, dans les vaisseaux duquel les formes décrites

de la fructification du Champignon se développent, est coloré en gris foncé et cela seulement dans les zones isolées, qui pénètrent de la périphérie à l'intérieur de l'aubier.

D'après les faits décrits, le *Ceratostomella Querci* doit être rangé dans le groupe des Champignons qui colorent en gris foncé le bois du Chêne, cette couleur provenant de la couleur grise des hyphes, qui remplissent les vaisseaux de l'aubier.

PHARMACODYNAMIE. — *Action de l'ergotamine sur la respiration.* Note (¹) de M. **Raymond-Hamet**, présentée par M. A. Desgrez.

Stoll a isolé de l'ergot de seigle un alcaloïde cristallisé (ergotamine) qu'on s'accorde à considérer comme pharmacodynamiquement très voisin de l'ergotoxine (ou hydro-ergotinine), autre alcaloïde de l'ergot, mais qui n'a pu être obtenu jusqu'ici qu'à l'état amorphe. Bien plus, Dale, qui a longtemps étudié l'ergotoxine, et Spiro, qui s'est occupé le premier de la pharmacodynamie de l'ergotamine, ont rédigé, en collaboration, un mémoire dans lequel ils concluent que « pratiquement l'ergotamine et l'ergotoxine ont une action identique, tant quantitativement que qualitativement » (²).

Depuis lors, de nombreux travaux ont été consacrés à l'ergotamine, notamment par Rothlin et ses élèves. Dans un important mémoire, Rothlin (³), après avoir fixé les principales propriétés pharmacodynamiques de l'ergotamine, signale que les effets de cet alcaloïde sur la respiration diffèrent de ceux de l'ergotoxine : alors que, d'après Dale (⁴), la chrysotoxine (ergotoxine très impure), à doses suffisantes, détermine chez le chien une paralysie du centre respiratoire se traduisant au début par une accélération et une diminution d'amplitude des mouvements respiratoires, de petites doses d'ergotamine ne modifient pas, chez le lapin, la fréquence respiratoire et augmentent même le volume de l'air inspiré.

Il nous a paru intéressant de rechercher si cette différence entre l'ergotamine et l'ergotoxine n'était pas qu'apparente et, dans ce but, nous avons étudié l'action des doses moyennes et fortes d'ergotamine sur les mouvements respiratoires du chien chloralosané. Nous avons pu ainsi constater

---

(¹) Séance du 18 octobre 1926.

(²) Dale et Spiro, *Archiv für experiment. Pathologie und Pharmakologie*, 95, 1922, p. 349.

(³) Rothlin, *Archives internationales de Pharmacodynamie*, 27, 1923, p. 468-469.

(⁴) Dale, *Journal of Physiology*, 34, 1906, p. 166.

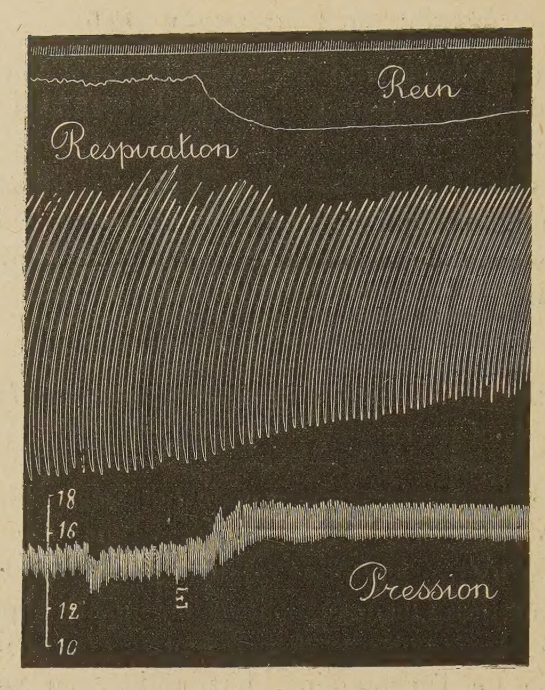



Fig. 1. — Chien de 17$^{kg}$, chloralosané. Temps en secondes. Tracé supérieur : modifications du volume du rein enregistrées par l'oncographe de Roy. Tracé médian : mouvements respiratoires enregistrés par le pneumographe double de Marey. Tracé inférieur : modifications de la pression carotidienne enregistrées par le manomètre à mercure. En E, injection dans la saphène de 3$^{mg}$,50 de tartrate d'ergotamine en solution à 1 pour 1000. Tracés réduits de moitié.

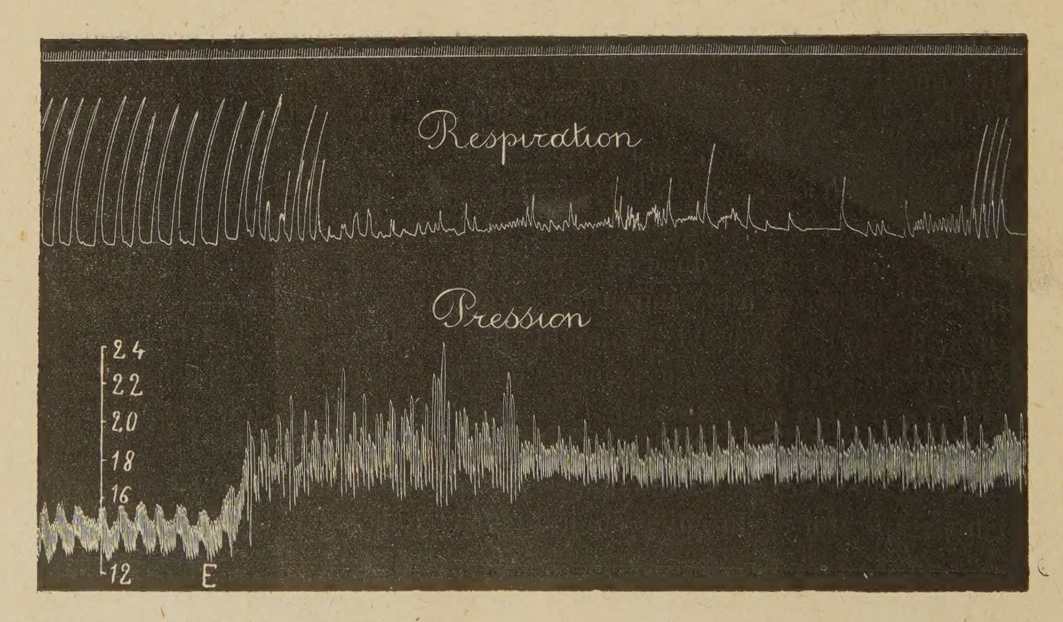



Fig. 2. — Chien de 10$^{kg}$ chloralosané. Temps en secondes. Tracé supérieur : mouvements respiratoires enregistrés par le pneumographe double de Marey. Tracé inférieur : pression carotidienne enregistrée par le manomètre à mercure. En E, injection dans la saphène de 20$^{mg}$ de tartrate d'ergotamine en solution à 1 pour 1000. Tracés réduits de moitié.

que des doses moyennes d'ergotamine ($0^{mg},5$ par kilogramme d'animal) augmentent la fréquence des mouvements respiratoires, mais diminuent leur amplitude (*fig.* 1), tandis que des doses fortes ($2^{mg}$ par kilogramme d'animal) abolissent presque complètement les mouvements respiratoires (*fig.* 2).

On peut donc en conclure que, même au point de vue de leur action sur la respiration, l'ergotamine et l'ergotoxine ne diffèrent pas qualitativement. Il importe toutefois de remarquer :

1° que contrairement à l'ergotoxine qui, nous l'avons déjà rappelé, est une substance amorphe ayant des caractères chimiques mal définis, l'ergotamine est un alcaloïde pur, cristallisé et à constantes physiques nettement fixées;

2° qu'il résulte tant des expériences de Clark et de Broom que de nos expériences personnelles, que l'action de l'ergotamine est nettement plus forte que celle de l'ergotoxine.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Transmission de l'érythroclasie altitudinique par le sérum d'un animal décomprimé.* Note (1) de M. **Raoul Bayeux**, présentée par M. A. Desgrez.

A la suite d'expériences poursuivies pendant plusieurs années à l'Observatoire Vallot et au Laboratoire de Chamonix, sous l'égide de la Société des Observatoires du Mont Blanc, j'avais conclu que le séjour d'un animal respirant en air raréfié détermine dans son sang des lésions érythrocytiques et que les formes crénelées des hématies se multiplient en raison de la profondeur de la décompression (2), et j'attribuais ce processus pathologique à l'apparition d'autolysats d'hypo-oxygénation. De nouvelles recherches faites l'été dernier, grâce à l'aide qui m'a été offerte par M. Dina, m'ont enseigné que ces substances se trouvent dans le sérum et que leur action peut se transmettre dans le sang d'un autre animal de même espèce, non décomprimé.

Pendant un de mes séjours au Mont Blanc, j'avais injecté à trois lapins un peu de sang défibriné d'un autre lapin ayant été porté comme eux, là haut, depuis quatre jours. Ces animaux injectés moururent, mais cette expérience n'était pas concluante, car ces animaux récepteurs souffraient déjà de l'asphyxie altitudinique et le sérum du donneur contenait des hématies adultérées. Je l'ai reprise à Chamonix : à plusieurs lapins vivant normale-

(1) Séance du 26 octobre 1926.

(2) *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 1194.

ment, j'ai injecté *du sérum dépourvu d'hématies*, provenant de lapins ayant été soumis à la décompression.

Aucun des animaux n'est mort, mais plusieurs ont présenté de l'amaigrissement ou un abaissement thermique notable. J'ai cherché un criterium invariable et je l'ai trouvé dans la production constante d'un nombre considérable d'*hématies crénelées* tel qu'on ne le trouve jamais sur aucun lapin normal, mais que j'ai toujours constaté sur les animaux sortant de la cloche à décompression. Ce processus destructif ne peut être attribué à aucune autre cause qu'à l'injection de sérum d'animal décomprimé. Voici le résumé d'une expérience, entre plusieurs autres :

Laboratoire de Chamonix. — 23 *septembre* 1926. — Je soumets un lapin D à une atmosphère d'air circulant sous une cloche, en vitesse suffisante, à la pression de $286^{mm},7$ de mercure (correspondant à une altitude de $7500^{m}$). Je le sors le lendemain, je le saigne et je laisse son sang coaguler.

25 *septembre*. — Du sérum du lapin D, je prélève $3^{cm^3}$ que j'injecte dans la veine marginale de l'oreille d'un lapin E, pesant $2500^{g}$. Aucun accident. Pas de variation thermique anormale. Un peu d'anhélation. Rien non plus le 26 septembre.

27 *septembre*. — Au même lapin E, je fais une seconde injection avec le sérum d'un lapin A, ayant séjourné 24 heures sous pression de $213^{mm},7$ de mercure (altitude, $9500^{m}$). Abaissement thermique de $0°,8$. Les jours suivants, un peu d'abattement, appétit diminué. Je laisse l'animal en repos pendant une semaine.

5 *octobre*. — Numération *sélective* du sang du lapin E, en liquide de Marcano. Globules déformés, *crénelés*, 39,83 pour 100.

Or, examiné huit jours avant la première injection, le sang de E avait donné 4 pour 100 de globules crénelés. Donc, au bout d'une semaine, les globules crénelés ont augmenté *de près de dix fois*, sous l'action de sérums d'animaux ayant séjourné 24 heures en pression d'altitudes très élevées, sans aucune autre influence.

De ces expériences, je crois pouvoir tirer les conclusions suivantes :

1° Le sérum d'un animal fortement décomprimé contient des substances solubles qui reproduisent, sur un animal sain de même espèce, les déformations érythrocytiques constatées dans le sang du premier animal. Cette action dure encore chez le second animal 10 jours après la première injection.

2° Cette persistance des troubles érythrocytiques est à opposer à ce qui se produit chez un animal décomprimé et laissé ensuite au repos ; en effet, au bout du même temps, ce dernier animal présente généralement des formes hématiques de néopoïèse à l'exclusion des formes d'érythroclasie qui ont disparu.

La séance est levée à $16^{h}$.

E. P.